

Kinetik der Bildung der Defektoxidphase  $\text{CuO}_{0,67}$   
während der Oxidation von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$   
im Temperaturbereich zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $540^\circ\text{C}$   
anhand gleichzeitiger Massen- und  
Suszeptibilitätsmessungen

von  
Herbert Neumeister  
aus  
Erlangen



Kinetik der Bildung der Defektoxidphase  $\text{CuO}_{0,67}$   
während der Oxidation von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$   
im Temperaturbereich zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $540^\circ\text{C}$   
anhand gleichzeitiger Massen- und  
Suszeptibilitätsmessungen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Herbert Neumeister**

aus

Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen  
Fachbereichen der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1977

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde von Anfang 1969 bis Ende 1976 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke danke ich für viele wertvolle Hilfe und freundlichen Rat zur Durchführung dieser Arbeit. Dem Bundeswirtschaftsministerium danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmitteln im Rahmen des 5. Forschungsprogramms " Korrosion ". Herrn D.Puppel im Institut für Werkstoffwissenschaften I danke ich für die Hilfe bei der Durchführung elektronenmikroskopischer und metallographischer Arbeiten.

## Inhaltsverzeichnis

|       |                                                                                     |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.    | Problem- und Aufgabenstellung                                                       | 6  |
| 2.    | Oxidation von Kupfer und Kupferoxiden                                               | 7  |
| 2.1   | Kurzer Überblick der bisherigen experimentellen Ergebnisse                          | 7  |
| 2.1.1 | Oxidation von $\text{Cu}_2\text{O}$ zu $\text{CuO}$                                 | 9  |
| 2.1.2 | Oxidation von $\text{Cu}$ zu $\text{Cu}_3\text{O}_2$ und $\text{CuO}$               | 9  |
| 2.2   | Kurzer Überblick der Theorien zur Oxidation                                         | 10 |
| 3.    | Kupfer und Kupferoxide - Physikalische Eigenschaften und Fehlordnungsgleichgewichte | 18 |
| 4.    | Meßprinzip und Auswertung                                                           | 21 |
| 4.1   | Meßprinzip                                                                          | 21 |
| 4.2   | Auswertung                                                                          | 21 |
| 4.2.1 | Auswertung der Oxidation von Kupfer                                                 | 21 |
| 4.2.2 | Auswertung der Oxidation von $\text{Cu}_2\text{O}$                                  | 24 |
| 5.    | Messungen                                                                           | 25 |
| 5.1   | Die verwendeten Proben                                                              | 25 |
| 5.1.1 | Darstellung von $\text{Cu}_2\text{O}$                                               | 25 |
| 5.2   | V Versuchsergebnisse der Oxidation von $\text{Cu}_2\text{O}$                        | 28 |
| 5.2.1 | Im Temperaturbereich über $300^\circ \text{C}$                                      | 28 |
| 5.2.2 | Im Temperaturbereich bis $150^\circ \text{C}$                                       | 37 |
| 5.2.3 | Im Temperaturbereich von $150$ bis $250^\circ \text{C}$                             | 38 |
| 5.2.4 | Ultrahochvakuumversuch                                                              | 40 |
| 5.3   | V Versuchsergebnisse der Oxidation von Kupfer                                       | 42 |
| 6.    | Diskussion                                                                          | 54 |
| 6.1   | Oxidation von $\text{Cu}_2\text{O}$                                                 | 54 |
| 6.1.1 | Verdampfungsvorgänge am $\text{Cu}_2\text{O}$                                       | 54 |
| 6.1.2 | Versuche bis $250^\circ \text{C}$                                                   | 55 |
| 6.1.3 | Bildung von $\text{Cu}_3\text{O}_2$                                                 | 57 |
| 6.2   | Diskussion der einfachen Zeitgesetze und Reaktionsmechanismen                       | 63 |
| 6.3   | Oxidation von Kupfer                                                                | 67 |

|       |                                         |    |
|-------|-----------------------------------------|----|
| 7.    | Apparatur                               | 73 |
| 7.1   | Meßmethode                              | 73 |
| 7.2   | Waage und Waagebalken                   | 73 |
| 7.2.1 | Rezipient                               | 75 |
| 7.2.2 | Ofen und Kühlung                        | 78 |
| 7.3   | Meßmagnet und Feldverlauf               | 80 |
| 7.4   | Vakuumsystem                            | 82 |
| 7.5   | Justierung und Regelung                 | 84 |
| 7.5.1 | Die automatische Regelung               | 86 |
| 7.6   | Eichung der Waage                       | 88 |
| 7.6.1 | Magnetische Eichung                     | 88 |
| 7.6.2 | Gewichtseichung                         | 92 |
| 7.7   | Fehlereinflüsse - Grenzen der Apparatur | 94 |
| 7.8   | Verbesserungen                          | 94 |
| 8.    | Ausblick                                | 96 |
| 9.    | Zusammenfassung                         | 97 |
| 10.   | Literaturverzeichnis                    | 99 |

## 1. Problem und Aufgabenstellung

Bei der Oxidation von Kupfer mit Sauerstoff im Temperaturbereich von  $300^{\circ}\text{C}$  bis  $600^{\circ}\text{C}$  erhält man die Schichtenfolge  $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO} / \text{O}_2$  (g).

Anhand magnetischer und gravimetrischer Messungen untersuchten J. HELLER und W. JAENICKE <sup>1,2)</sup> die Kinetik dieser Reaktion und die jeweilige Schichtzusammensetzung. Im Bereich des stationären, parabolischen Wachstums ab etwa  $3500 \text{ \AA}$  Oxidschichtdicke konnte dabei die Oxidzusammensetzung eindeutig gemessen werden, da hier außer  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  keine weitere Oxidphase auftrat.

A. W. CZANDERNA und H. WIEDER <sup>3,4,5)</sup>, C. L. ANGELL und A. W. CZANDERNA <sup>6)</sup>, M. G. HAPASE <sup>7)</sup>, M. O'KEEFE und F. S. STONE <sup>8)</sup> und zuletzt E. G. CLARK und A. W. CZANDERNA <sup>9)</sup> berichten jedoch bei der Oxidation von aufgedampften Kupferfilmen im Temperaturbereich bis  $250^{\circ}\text{C}$  und bei Sauerstoffdrücken bis 100 Torr vom Auftreten eines Kupferoxids  $\text{CuO}_{0,67}$ , das sie als grobe Defektstruktur des  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder als metastabile Phase  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  deuten, wobei in jeder Elementarzelle des Kupritgitters ein Kupferatom fehlt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, im Temperaturbereich um  $300^{\circ}\text{C}$  das mögliche Auftreten von  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  zu untersuchen,

- a) bei der Oxidation von kompaktem  $\text{Cu}_2\text{O}$
- b) bei der Oxidation von Kupferfolien, bevor stationäres, parabolisches Wachstum der beiden Oxide  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  mit konstantem Molenbruch vorliegt.

Dazu wurde eine selbsttätig sich regelnde Ultra - Mikrowaage konstruiert und gebaut, die es gestattete gleichzeitig und kontinuierlich zwei Meßgrößen - Massenänderung und magnetische Suszeptibilität - zu erfassen.

Bei diesem Meßverfahren sollte es bei der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  möglich sein, die Oxidschichtzusammensetzung eindeutig zu klären.

## 2. Oxidation von Kupfer und Kupferoxiden

### 2.1. Kurzer Überblick der bisherigen experimentellen Ergebnisse

Die große Fülle der Arbeiten über Oxidation und Oxidationskinetik der Metalle, Legierungen und Oxide ist in den bekannten Monographien von K. HAUFFE <sup>10)</sup>, O. KUBASCHEWSKI und B. E. HOPKINS <sup>11)</sup>, U. R. EVANS <sup>13)</sup> und J. BENARD <sup>14)</sup> zusammengefasst. Eine neuere Zusammenstellung der Literatur unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen experimentellen Methoden gibt G. C. WOOD <sup>15)</sup> mit 428 Zitaten. Eine Übersicht der bei der Oxidation dünner Filme hauptsächlich verwendeten spektroskopischen Methoden geben A. T. FROMHOLD <sup>16)</sup> und I. M. RITCHIE <sup>17)</sup>.

Trotz einer großen Zahl von Veröffentlichungen über Kupferoxidation bei mittleren Temperaturen konnten die unmittelbaren Zusammenhänge der Oxidationskinetik und der Schichtzusammensetzung nicht geklärt werden. Die Angaben neun verschiedener Autoren <sup>18 - 26)</sup> über den relativen Gehalt von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  während der Oxidation unterscheiden sich stark. Gründe dafür sind ungenaue Meßmethoden - meist nur eines Parameters - oder Analysen der Schichtzusammensetzung, die während oder nach der Oxidation - oftmals unter Zerstörung der Schicht - durchgeführt wurden. Ebenso fehlen häufig Angaben über Reinheit und den physikalischen Zustand der Ausgangsproben. Die Vorgeschichte einer Probe, vom Walzgrad bis zu den Temperungs- und Reduktionsbedingungen vor dem Oxidationsversuch beeinflusst deren chemische Reaktivität, sodaß es oft nicht möglich und sinnvoll ist, Ergebnisse verschiedener Autoren bei gleichen Oxidationsbedingungen ( p, T ) zu vergleichen.

Die genauesten, kontinuierlichen Messungen der Oxidschichtzusammensetzung bei der Kupferoxidation im Temperaturbereich zwischen  $410^\circ$  und  $560^\circ$  C mit Angabe der nötigen Ausgangsdaten stammen von J. HELLER <sup>2)</sup>.

Zur gleichen Zeit untersuchten G. R. WALLWORK und

W. W. SMELTZER <sup>27)</sup> ebenfalls die Oxidschicht im gleichen Temperaturbereich jedoch bei nur einem Sauerstoffdruck  $p_{O_2} = 1$  atm mit metallographischen und lichtmikroskopischen Methoden. Jedoch kann man aus dieser Arbeit keine Hinweise auf die Diskussion der Ergebnisse von J. HELLER gewinnen. Dabei ist eine ergänzende metallographische Untersuchung der Schichtzusammensetzung nötig, da die Messungen von J. HELLER zwar die Bruttoschichtzusammensetzung exakt liefern, sofern nur zwei Oxide  $Cu_2O$  und  $CuO$  vorliegen, aber die Diskussion der Reaktionskinetik immer von der Voraussetzung planparalleler übereinanderliegender Schichten ausgeht. Durch eine Kombination von metallographischen und thermogravimetrischen Untersuchungsmethoden könnten Fragen der Kondensation oder Hohlraumbildung von Leerstellen an der Metall / Oxid - Phasengrenze, der Rekristallisation der Oxidschicht oder der inneren Oxidation von  $CuO$  in  $Cu_2O$  gelöst werden.

Obwohl die Metalloxidation bei mittleren und dicken Oxidschichten ( $> 5000 \text{ \AA}$ ) noch nicht völlig verstanden wird, treten in den letzten Jahren mit der raschen Entwicklung käuflicher Geräte der Ultrahochvakuumtechnik Untersuchungen an dünnen ( $50 - 500 \text{ \AA}$ ) oder an ultradünnen ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ) aufgedampften Metallfilmen in den Vordergrund.

Sind bei der Oxidation dünner Filme die Darstellungsbedingungen des Ausgangsmaterials ( z. B. Vakuum, Verdampfungsrate ) oder dessen physikalische Eigenschaften ( z. B. Dicke, Filmstruktur, Korngröße, Rauigkeitsfaktor der Oberfläche usw. ) exakt angegeben, so lassen sich Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen vergleichen. Jedoch können die experimentellen Ergebnisse, die bei dünnen Filmen erhalten werden, kaum auf die Oxidation von dickem, kompaktem Material angewandt werden, da dünne Filme meist nur bei tiefen Temperaturen oxidiert werden, und sich die Kinetik der Oxidation ändern kann, wenn sich das Dickenverhältnis von Oxidschicht und verbleibender Metallunterlage ändert <sup>28)</sup>.

### 2.1.1 Oxidation von $\text{Cu}_2\text{O}$ zu $\text{CuO}$

Wenig ist über die Oxidation von kompaktem  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  bekannt. K. HAUFFE und P. KOFSTAD <sup>29)</sup> sowie J. L. MEIJERING und M. L. VERHEIJKE <sup>30)</sup> oxidierten  $\text{Cu}_2\text{O}$  zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  und fanden, daß die Massenzunahme nach einem kubischen Zeitgesetz verläuft. Während K. HAUFFE und P. KOFSTAD elektrostatische Flächenladungen an den Phasengrenzen  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  und  $\text{CuO}/\text{O}_2(\text{g})$  annehmen, und mit Hilfe der Theorie von N. CABRERA und N. F. MOTT <sup>31)</sup> das Zeitgesetz erklären, machen J. L. MEIJERING und M. L. VERHEIJKE Alterungsvorgänge in der Schicht für das überraschende kubische Verhalten verantwortlich. Der physikalische Inhalt solcher Alterungsvorgänge im  $\text{CuO}$  bleibt jedoch unklar. Es wird nur mitgeteilt, daß sich die Durchlässigkeit des gebildeten Oxids sich exponentiell mit dem Alter ändert.

Wenn bei mittleren Temperaturen neben der Volumendiffusion der fehlgeordneten Teilchen die Korngrenzendiffusion eine Rolle spielt und sich Rekristallisationserscheinungen in der Schicht bemerkbar machen, sodaß die Kristallitgröße des gebildeten Oxids zunimmt, dann läßt sich daraus unmittelbar ein kubisches Gesetz ableiten, worauf W. JAENICKE <sup>32)</sup> bereits 1956 hinwies.

Ergebnisse der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei mittleren Temperaturen liegen nicht vor.

### 2.1.2 Oxidation von $\text{Cu}$ zu $\text{Cu}_3\text{O}_2$ und $\text{CuO}$

Das Auftreten eines Defekttoxids  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  oder  $\text{CuO}_{0,67}$  wurde bisher nur bei der Oxidation dünner aufgedampfter Kupferfilme beobachtet <sup>3 - 9)</sup>.  $\text{CuO}_{0,67}$  wurde allerdings niemals auch bei der Oxidation von  $\langle 100 \rangle \text{Cu}$  - Einkristallfilmen in einer Einkristallform erhalten.

Eine quantitative Erklärung für das Auftreten der Defektoxidphase liegt noch nicht vor.

## 2.2 Kurzer Überblick der Theorien zur Oxidation

Trennt eine kompakte, festhaftende, porenfreie Oxidschicht die Reaktanden Metall und Sauerstoff voneinander, dann schreitet die Reaktion fort, solange die Reaktionspartner durch die Schicht diffundieren können.

Abgesehen von dem einfachen parabolischen Anlaufgesetz von G. TAMMANN (1920) und N.B. PILLING und R.E. BEDWORTH (1923) für die Diffusion ungeladener Teilchen, war der erste C. WAGNER, der die Metalloxidation als diffusionskontrollierten Vorgang von Metallionen und Elektronen durch die Schicht mit dem parabolischen Zeitgesetz beschrieb. Zu jener Zeit vor ungefähr 40 Jahren wurden die Fehlstellentheorien der Festkörper von J. FRENKEL, W. SCHOTTKY und C. WAGNER entwickelt, und die Transportgleichungen von Ionen durch die Schicht, analog der Theorie von P. DEBYE, von W. NERNST und A. EINSTEIN aufgestellt.

Wenn auch bis heute sehr viele Ansätze einer mathematischen Beschreibung der Metalloxidation gemacht wurden, so gibt es keine Theorie, die ähnlich klar formuliert und experimentell gesichert ist, wie die klassische Arbeit von C. WAGNER<sup>33)</sup>.

Wächst eine Oxidschicht, dann wandern entweder positiv geladene Zwischengitterionen und Elektronen von der Metall/Oxid-Phasengrenze zur Sauerstoffseite des Systems, oder von der Phasengrenze Oxid/Sauerstoff wandern negativ geladene Leerstellen und Defektelektronen nach innen zum Metall. Ebenso kann eine Kombination der beiden Fälle vorliegen, wobei im Innern Zwischengitterkationen und Leerstellen miteinander reagieren<sup>35)</sup>. Fälle mit Volumendiffusion des Sauerstoffs können auf analoge Weise behandelt werden.

Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes  $E(x)$  in der Schicht ist der Strom der Teilchen  $i$  durch die lineare Diffusionsgleichung (2.1) gegeben:

$$j_i = - D_i \frac{dc_i(x)}{dx} + u_i E(x) c_i(x) \quad (2.1)$$

Dabei sind  $D_i$  und  $u_i$  die Diffusionskoeffizienten, bzw. die Beweglichkeiten der Teilchensorte  $i$ . Die Gültigkeit der linearen Diffusionsgleichung bei Feldstärken bis zu  $10^6$  V/cm diskutieren M. J. DIGNAM, D. J. YOUNG und D. G. W. GOAD <sup>36)</sup>.  $D_i$  und  $u_i$  sind durch die Nernst - Einstein - Beziehung (2.2) miteinander verknüpft.

$$u_i = \frac{z_i e}{kT} D_i \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.1) ist angenommen, daß die Teilchenströme nicht durch die Aktivitätskoeffizienten gekoppelt sind, so daß im Folgenden immer mit Konzentrationen gerechnet werden kann.

Während der Oxidation tritt keine Ladungstrennung auf, so daß gilt:

$$\sum_i z_i e j_i = 0 \quad (2.3)$$

Der Index  $i$  bezieht sich dabei auf alle geladenen Teilchensorten Ionen und Elektronen, bzw. Defektelektronen.

Entsprechend den verschiedenen Elektronenwanderungsmechanismen z. B. Tunneleffekt für Schichtdicken bis  $50 \text{ \AA}$  oder thermischer Emission für Schichtdicken bis  $1000 \text{ \AA}$  ergeben sich verschiedene Theorien der Oxidation nach N. CAPEPA und N. F. MOTT <sup>31)</sup> oder R. B. MOSLEY und A. T. FROMHOLD <sup>37)</sup>.

Diffundieren Elektronen und Zwischengitterteilchen entsprechend der linearen Diffusionsgleichung (2.1) durch die Schicht, so kann man die beiden gekoppelten Differentialgleichungen lösen, wenn man das elektrische Feld  $E(x)$  als Funktion des Ortes kennt. ( $x = 0$  an der Phasengrenze  $\text{Me}/\text{MeO}$   
 $x = L$  an der Phasengrenze  $\text{MeO}/\text{O}_2$ ).

Aus der Poisson - Gleichung (2.4)

$$-\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i z_i c_i(x) \quad (2.4)$$

ergibt sich durch Integration das lokale Feld  $E(x)$

$$-\frac{dV(x)}{dx} = E(x) = E_0 + \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_0^x \sum_i z_i c_i(x) dx \quad (2.5)$$

wobei  $E_0$  als Integrationskonstante das Feld an der Stelle  $x = 0$  oder ein beliebiges äußeres angelegtes Feld bedeutet.

$$E_0 = -\left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=0} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i z_i \bar{n}_i(0) \quad (2.6)$$

( $\bar{n}_i$  = Teilchendichte/  $\text{cm}^2$ ,  $L$  = Schichtdicke)

Das gesamte System muß elektroneutral sein (2.7) :

$$0 = \sum_i z_i e \bar{n}_i(0) + \sum_i z_i e \bar{n}_i(L) + e \int_0^L \sum_i z_i c_i(x) dx \quad (2.7)$$

Unter gewöhnlichen Oxidationsbedingungen verläuft das Wachstum der Schicht unter quasistationären Bedingungen<sup>38,39</sup>.

$$\frac{dj_i}{dx} = 0 \quad (2.8)$$

Löst man das Gleichungssystem (2.1 - 2.8) und erhält man den Strom  $j_i$  als  $j_i(L)$ , so gilt für diffusionsbestimmtes Wachstum

$$\frac{dL(t)}{dt} = \Omega_i j_i \quad (2.9)$$

(wobei  $\Omega_i$  das Volumen/ Kation ist).

Die Wachstumsrate nach (2.9) ist durch die Diffusion ungeladener (undissoziierter) und geladener Teilchen gegeben. Ein Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen mit Ergebnissen der Oxidationsversuche (auch bei der Oxidation von Cu zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen) zeigt, daß geladene und ungeladene Teilchen das Schichtwachstum bestimmen<sup>41</sup>.

Das Schichtdickenwachstum  $L(t)$  verläuft dann gemäß Gleichung (2.9), wenn jede Fehlstelle (z.B. Kationenleerstelle, die an der Phasengrenze Oxid/Sauerstoff erzeugt wird), einmal ein Oxid an der Phasengrenze bildet und an der anderen Phasengrenze verschwindet.

Durch Integration von Gleichung (2.9) erhält man schließlich ein Zeitgesetz:

$$L = f(t) \quad (2.10)$$

Die Schwierigkeit der allgemeinen Lösung besteht darin, daß man das elektrostatische Feld  $E(x)$  nicht kennt.

Für ein homogenes Feld über der Schicht  $E_0 = \text{const.} = E(x)$  erhält man die bekannte Lösung der Form (2.11):

$$j_i = u_i E \left[ \frac{c_i(L) - c_i(0) \exp(u_i \cdot E \cdot L / D_i)}{1 - \exp(u_i \cdot E \cdot L / D_i)} \right] \quad (2.11)$$

Aus (2.11) und (2.9) erhält man nach A. T. FROMHOLD <sup>37)</sup> durch Integration

$$e^{\alpha L} - \alpha L = \beta t + 1 \quad (2.12)$$

mit  $\alpha = |u_i \cdot E / L|$ ,  $\beta = \left| \alpha \Omega u_i \cdot E \cdot c(0) \right|$ .

Für  $E_0 = \text{const.}$  ergibt sich

$$-\frac{dV(x)}{dx} \Big|_{x=0} = E_0 \quad \text{oder } V = -E_0 \cdot L, \quad (2.13)$$

sodaß die Gleichung (2.11) in der Form geschrieben werden kann:

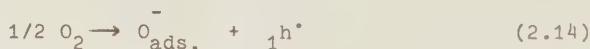
$$j_i = -\frac{e V}{k \cdot T} D_i \frac{1}{L} \left[ \frac{c_i(L) - c_i(0) \exp(-e \cdot V / kT)}{1 - \exp(-e \cdot V / kT)} \right] \quad (2.11 a)$$

Gleichungen der Form (2.11 a) kann man als Strom - Spannungskurven betrachten, die in der elektronischen Bauelemententechnik Bedeutung haben.

Während die allgemeine, und sehr formale Theorie, wie sie in den letzten 15 Jahren hauptsächlich von A. T. FROMHOLD benützt wurde, keine analytisch einfachen Lösungen liefert, muß die Annahme von C. WAGNER des thermodynamischen Gleichgewichts und der lokalen Elektroneutralität als besonders geglückt erscheinen.

Die Transportgleichungen und die daraus resultierenden Zeitgesetze haben nur als Grenzfälle bezüglich der Oxidschichtdicke Gültigkeit. Beim Übergang von dünnen zu dicken Schichten sind keine einfachen Zeitgesetze zu erwarten, worauf C. WAGNER <sup>38)</sup> in einer neueren Arbeit - mit der Annahme des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts in der Schicht - hinweist.

K. HAUFFE und P. KOFSTAD <sup>29)</sup> interpretieren das kubische Zeitgesetz, das sie bei der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen fanden, mit folgenden Annahmen: Über der  $\text{CuO}$ -Schicht liegt ein konstantes elektrisches Feld, das durch eine negative Flächenladung von chemisorbierten Sauerstoffionen und eine positive Flächenladung von Defektelektronen an der Phasengrenze  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  gegeben ist:



Die Größe des konstanten, homogenen elektrischen Feldes ist dabei durch Gleichung (2.13) gegeben, wobei  $V$  einmal das konstante Diffusionspotential ist, das über der Schicht liegt, zum anderen das Potential ist, das nach Gleichung (2.14) aus dem Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion folgt:

$$\frac{[\text{O}_{\text{ads}}^-][\frac{1}{2}\text{h}^+]}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \exp(eV/kT) = K \quad (2.15)$$

Aus Gleichung (2.13), (2.15) und (2.16)

$$E = \frac{4\pi e}{\epsilon} [\text{O}_{\text{ads}}^-] \quad (2.16)$$

folgt nach kurzer Rechnung:

$$V = -2kT/e \left[ \ln \frac{L}{V} \frac{4\pi e}{\epsilon} K p_{\text{O}_2}^{1/2} \right] \quad (2.17)$$

Wenn der Ausdruck in den Klammern dieser Gleichung konstant ist, dann folgt daraus unmittelbar das kubische Zeitgesetz, wenn man einem Ausdruck von N. CABREPA und N.F. MOTT<sup>31)</sup> für das Wachstum einer p-leitenden Oxidschicht benützt:

$$\frac{dL}{dt} \sim V \cdot L^{-2} \quad (2.18)$$

Es ist jedoch nicht nötig, insbesondere bei der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen und großen Schichtdicken, diese Reihe sehr spezieller Annahmen zu machen.

Es ist dagegen wahrscheinlicher, daß bei mittleren Temperaturen über der  $\text{CuO}$ -Schicht ein homogenes elektrisches Feld  $E_0$  liegt, das dann jedoch eine Funktion der Zeit ist,  $E_0 = E(t)$ . Die Flächenladungen  $\sigma_0$ - und  $\sigma_{1h}$  an den Phasengrenzen  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  und  $\text{CuO}/\text{O}_2$  müssen nach Gleichung (2.13) abnehmen, wenn  $V$  ein konstantes Diffusionspotential ist.

Bei eingestellten Phasengrenzgleichgewichten während der Oxidation sind dann auch die Konzentrationen  $C_1(L)$  und  $C_1(0)$  proportional  $1/L$ .

Mit der linearen Diffusionsgleichung der Form (2.11a) erhält man dann:

$$j \sim A \cdot L^{-2} \left( \frac{\exp(-eV/kT)}{1 - \exp(-eV/kT)} \right) \quad (2.19)$$

( $A = \text{const.}$ ).

Daraus folgt dann unmittelbar ein kubisches Zeitgesetz unabhängig davon, ob man die Exponentialausdrücke in Gleichung (2.19) linearisieren kann oder nicht.

Auf diese Weise ließe sich das kubische Zeitverhalten des Schichtenwachstums auf verhältnismäßig einfache Weise erklären.

Das kubische Zeitverhalten sowie der Übergang zu parabolischen Wachstum, der bei den Oxidationsversuchen an  $\text{Cu}_2\text{O}$  dieser Arbeit gefunden wurde, wird in Abschnitt 6.2 diskutiert.

Die Beschreibung der Oxidation, die sich nur auf die lineare Diffusionsgleichung, die Bedingung der gekoppelten Ströme, des stationären Zustands, der Elektroneutralität des Gesamtsystems und das homogene elektrische Feld über der Schicht stützt, müßte noch um weitere Gesichtspunkte erweitert werden.

Die Diffusionsströme selbst verursachen mechanische Spannungen, deren Einfluß auf die Oxidationskinetik nicht vernachlässigt werden kann <sup>39,40)</sup>.

Schließlich hat die Struktur der Oxidschicht einen großen Einfluß auf die Kinetik, wie S. MATSUMAGA und T. HOMMA <sup>42)</sup> in einer neueren Arbeit am Modell der Kupferoxidation zeigen. In einer mathematisch quantitativen Form leiten sie beim Vorliegen von Korngrößenwachstum, Rekristallisationserscheinungen oder "short - circuit - diffusion" ein kubisches Zeitgesetz ab.

In letzter Zeit stellte T. HURLEN <sup>43)</sup> eine allgemeine Oxidationsgleichung vor, die auf der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von H. EYRING <sup>44)</sup> basiert. Aus dem Ausdruck für den Strom einer Teilchensorte durch eine ideale Lösung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes und eines Konzentrationsgradienten (Gleichung 3, S.553 der Literaturstelle 44) erhält er mit Gleichung (2.9) die allgemeine Oxidationsgleichung, die hier für eine Teil-

chensorte vereinfacht mit den Bezeichnungen dieser Arbeit in folgender Form geschrieben werden soll,

$$\frac{dL}{dt} = K_1' c(L) \left[ \exp(-K_2/RTL) - \left( 1 + \frac{G \Delta c}{c(L)} \right) \exp(K_2/RTL) \right] \quad (2.20)$$

oder

$$\frac{dL}{dt} = K_1 \left[ \exp(-K_2/RTL) - K_3 \exp(K_2/RTL) \right] \quad (2.20a)$$

wobei L die Schichtdicke und  $K_n$  Konstante sind.

Für hohe Temperaturen und große Schichtdicken folgt aus Gleichung (2.20a) ein parabolisches Gesetz. Wenn man  $\exp(-K_2/RTL) - \exp(K_2/RTL)$  durch  $a(K_2/RTL)^2$  ersetzen kann, ( mit  $a = \text{const.}$  ), so ergibt sich ein kubisches Zeitgesetz.

$$L^3 = k t \quad (2.21)$$

Nach T. HURLEN gilt dies für das Intervall:

$$K_2/1.72 \cdot RT > L > K_2/2.32 \cdot RT \quad (2.22)$$

Jedoch hat diese sogenannte Ableitung des kubischen Wachstums nur einen sehr begrenzten Gültigkeitsbereich.

Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte für CuO ( bei 500 K) in die Bedingung (2.22) ein, erhält man  $15 \text{ \AA} > L > 11 \text{ \AA}$ .

Die Bemerkung T. HURLEN's, dies sei die erste Erklärung der kubischen Oxidationsgleichung, die keinerlei Voraussetzungen wie z. B. die Halbleiter - Eigenschaften des Oxids beinhaltet, zeigt die Schwierigkeiten auf, die sich aus der Anwendung einer allgemeinen Oxidationsgleichung auf ein konkretes Oxidationssystem ergeben.

Wachsen mehrere Oxidschichten übereinander auf, so liegt dafür keine mathematische Beschreibung der Kinetik vor, außer für den Grenzfall des parabolischen Wachstums der Einzelschichten, den G. VALENSI <sup>26)</sup> bereits abgeleitet hat.

### 3. Kupfer und Kupferoxide - Physikalische Eigenschaften

Kupfer-(I)-Oxid ist ein p - Kationendefizit - Halbleiter der Formel  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$ . Die Abweichung von der Stöchiometrie bei hohen Temperaturen  $T > 900^\circ\text{C}$  als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffdruckes sind von C. WAGNER und H. HAMMEN,<sup>45)</sup> M. O'KEEFE und W. J. MOORE<sup>46)</sup> und in letzter Zeit von S. MROWEC, A. STOKLASA und K. GODLEWSKI<sup>47)</sup> untersucht worden. Abbildung 3.1 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse zur Leerstellenkonzentration im  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

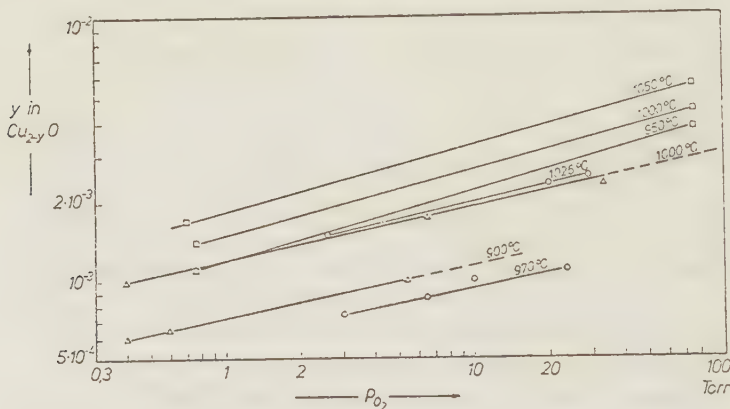
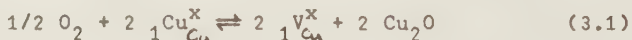


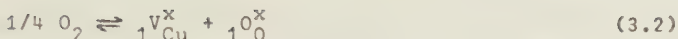
Abb. 3.1 Leerstellenkonzentration im  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$  nach

- ▲ C. WAGNER u. H. HAMMEN
- M. O'KEEFE u. W. J. MOORE
- S. STOKLASA et al.

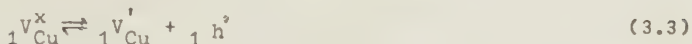
Punktfehlstellen werden im Folgenden in üblicher Weise nach der Notation von F. A. KRÜGER und H. J. VINK<sup>34)</sup> bezeichnet. Größen, die sich auf  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}_x$  oder  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ ; bzw.  $\text{CuO}$  beziehen, werden zusätzlich mit den vorangestellten Indizes 0, 1, x und 2 bezeichnet.

Die Bildungsreaktion neutraler Kationenleerstellen





verläuft mit einer Sauerstoffdruckabhängigkeit  $\approx p_{\text{O}_2}^{1/4}$ , da bei hohen Temperaturen die Leerstellen nur zu 3 - 4% dissoziiert sind:



Die Leerstellenkonzentration in Abb. 3.1 nach S. MROWEC et al. wurde nach der empirischen Formel (3.4) berechnet.

$$y = [1 \text{ V}_{\text{Cu}}^{\times}] = (0.89 \pm 0.05) p_{\text{O}_2}^{1/(4.2 \pm 0.2)} \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \quad (3.4)$$

( $\Delta H_f = 12 \pm 1 \text{ kcal}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  in atm ).

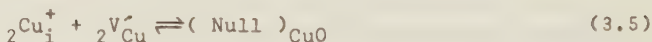
Wenngleich eine große Menge an Daten der Halbleiter- und Transporteigenschaften für  $\text{Cu}_2\text{O}$  zur Verfügung steht <sup>47,48</sup>), so gibt es keine exakten Werte der Aktivierungsenergien der Leerstellendiffusion im Kupritgitter oder der Bildungs-enthalpien oder -Entropien von Leerstellen. Weder im Bereich hoher, noch tiefer oder mittlerer Temperaturen kann man zur Zeit Thermodynamik, Kinetik oder Struktur der Leerstellen im  $\text{Cu}_2\text{O}$  exakt beschreiben.

$\text{Cu}_2\text{O}$  ist diamagnetisch. Die Massenssuszeptibilität  $\chi_1$  beträgt  $-0,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  <sup>8,49</sup>).

$\text{CuO}$  dagegen ist antiferromagnetisch mit  $\chi_2$  - Werten um  $+3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ . Untersuchungen über Selbstdiffusion in diesem Oxid liegen nicht vor. Ebenso sind keine Ergebnisse über die Ionenfehlordnung dieses praktisch stöchiometrisch zusammengesetzten Eigenhalbleiters bekannt.

Nimmt man eine gleichzeitige Diffusion von Kationenleerstellen und Zwischengitterteilchen an, dann kann bei der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  von der  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  - Phasengrenze ein Strom von Kupferzwischengitterteilchen und von der  $\text{CuO}/\text{O}_2(\text{g})$  - Phasengrenze ein Strom von Kationenleerstellen ins Innere von  $\text{CuO}$  fließen, analog einer theoretischen Betrachtung von C. WAGNER <sup>35</sup>). Im Innern von  $\text{CuO}$  sollte dann eine Pseudophasengrenze, oder ein Gebiet mit einem

starken Konzentrationsabfall der Teilchen  $2\text{Cu}_i^+$  und  $2\text{V}_{\text{Cu}}'$ , vorliegen, gemäß der Reaktion (3.5).

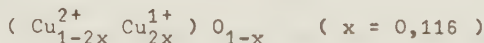


$\text{CuO}_{0,67}$  oder  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  kann man als maximal fehlgeordnetes  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$  betrachten, mit  $y = 0,5$ . Röntgen- und Elektronenbeugungsmessungen von H. WIEDER und A. W. CZANDERNA<sup>3)</sup> zeigen, daß die Kupritstruktur vorliegt, wobei aus jeder zweiten Elementarzelle ein Kupferatom entfernt ist. Aus dem Vergleich der Dichtewerte<sup>3)</sup>, die man zur Umrechnung von Massen in Schichtdicken benötigt, ( $\rho_0 = 8,94$ ,  $\rho_1 = 6,08$ ,  $\rho_x = 4,65$  und  $\rho_2 = 6,44$  in  $\text{g/cm}^3$ ), ergibt sich eine gute Übereinstimmung ( $\pm 2\%$ ) von  $\rho_x$  mit dem theoretischen Wert, den man erhält, wenn man aus der Kupritstruktur Kupferatome bis zur Zusammensetzung  $\text{CuO}_{0,67}$  entfernt.

Die Suszeptibilität von  $\text{CuO}_{0,67}$  ist im Vergleich zum  $\text{CuO}$  stärker in paramagnetischer Richtung verschoben und beträgt  $+ 3,9 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ <sup>5)</sup>.

Die Ähnlichkeit der  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und der  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Struktur zeigen Reduktionsversuche mit  $\text{H}_2$  an  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Filmen, bei denen in beiden Fällen ein zusammenhängender Cu-Film entsteht, was bei der Reduktion von zu  $\text{CuO}$  oxidierten Kupferfilmen nicht möglich ist.

Schließlich sei noch bemerkt, daß weder Dichte- noch Suszeptibilitätswerte der Defektstruktur sich aus den Daten des Paratenorits



ableiten lassen.

#### 4. Meßprinzip und Auswertung

##### 4.1 Meßprinzip

An einer in Sauerstoffatmosphäre oxidierenden Probe werden gleichzeitig und kontinuierlich Massenänderungen, z. B. die Sauerstoffaufnahme, und Änderungen der magnetischen Suszeptibilität der Probe gemessen. Dabei wird magnetische Suszeptibilität nach einer Methode nach Faraday - Gouy bestimmt.<sup>47)</sup> Eine Balken- und Torsionswaage wurde so kombiniert, daß Massenänderungen Auslenkungen des Waagebalkens in vertikaler und Suszeptibilitätsänderungen in horizontaler Richtung bewirkten. Diese Auslenkungen wurden nach einer Nullmethode automatisch kompensiert und mit zwei Schreibern registriert.

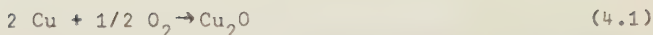
##### 4.2 Auswertung

Aus den beiden Meßkurven  $\Delta m_o(t)$  und  $\Delta(m\chi)(t)$ , dem Produkt aus Masse und Massensuszeptibilität (in  $g \cdot cm^3/g = cm^3$ ), lassen sich, wenn die Sauerstoffaufnahme eindeutig mit dem Schichtdickenwachstum verknüpft ist, einmal ein Zeitgesetz  $L(t)$  und die Zusammensetzung der Oxidschicht exakt zu jeder Zeit bestimmen, sofern nicht mehr als zwei Oxide bei der Oxidation von Kupfer oder drei bei der Oxidation von  $Cu_2O$  vorliegen.

Im folgenden Abschnitt sind bei der Auswertung der Meßdaten und in den Darstellungen die Massen- und Suszeptibilitätsänderungen auf die Flächeneinheit normiert, wobei  $F$  die geometrische Oberfläche der eingesetzten Probe ist.  $\Delta(m\chi)/F$  und  $\Delta m_o/F$  sind dann in  $cm$  bzw. in  $g/cm^2$  angegeben.

##### 4.2.1 Auswertung der Oxidation von Kupfer

Auf Kupfer bildet sich bei mittleren Temperaturen die Schichtenfolge  $Cu/Cu_2O/CuO/O_2(g)$ . Zunächst wächst auf der Kupferunterlage eine kompakte  $Cu_2O$ -Schicht auf.

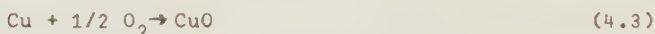


Der Mechanismus dieser Reaktion ist insofern geklärt, als Kupferatome über Kationenleerstellen im  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Gitter von der inneren Phasengrenze zur Sauerstoffseite diffundieren, und dort gemäß der Bruttoreaktion (4.1) reagieren. Die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht ( Index 1 ) wächst an der äußeren Phasengrenze, so-  
daß das Schichtdickenwachstum  $L_1(t)$  durch

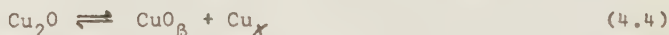
$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{2 M_1}{\rho_1 M_{\text{O}_2}} \frac{1}{F} \frac{dm_{\text{O}_2}}{dt} \quad (4.2)$$

gegeben ist, wobei  $M_1$ ,  $M_{\text{O}_2}$  die Molekulargewichte und  $\rho_1$  die Dichte in  $\text{g/cm}^3$  sind.<sup>2</sup>

Liegt auf der  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Schicht eine kompakte, festhaftende  $\text{CuO}$  - Schicht vor, so entspricht der Sauerstoffaufnahme  $\Delta m_{\text{O}_2}$  ein Wachsen der  $\text{CuO}$  - Schicht an der Phasengrenze  $\gamma$  ( Abb. 4.1 ) gemäß Gleichung (4.3).



Das Wachstum der Einzelschicht jedoch ist durch die mög-  
liche Umwandlungsreaktion (4.4) an der Phasengrenze  $\beta$  ge-  
geben.



Die Bruttozusammensetzung der Oxidschicht lässt sich aus den beiden Meßgrößen Suszeptibilitätsänderung und Sauerstoffaufnahme nach (4.1) und (4.3) berechnen.

Mit  $\Delta(m\chi) = \sum (m_i \chi_i)$

$$= (M_1 \chi_1 - 2 M_{\text{O}} \chi_{\text{O}}) \frac{2 \Delta m'}{M_{\text{O}_2}} + (M_2 \chi_2 - M_{\text{O}} \chi_{\text{O}}) \frac{2 \Delta m''}{M_{\text{O}_2}} \quad (4.6)$$

( wobei  $\Delta m'$  und  $\Delta m''$  die formalen Sauerstoffaufnahmen gemäß Gleichung (4.1) und (4.3) bedeuten )

$$\begin{aligned} \text{und } m_{O_2} &= \Delta m' + \Delta m'' \\ &= 1/2 M_{O_2} (\Delta n_1 + \Delta n_2) \equiv \Delta m \end{aligned}$$

erhält man die Molzahlen  $n_1$  und  $n_2$  der Schicht.

$$n_1 = \frac{\Delta(m\chi) - B \frac{\Delta m}{1/2 M_{O_2}}}{A - B} \quad (4.7)$$

$$n_2 = \frac{\Delta(m\chi) - A \frac{\Delta m}{1/2 M_{O_2}}}{B - A} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} A &= (M_1 \chi_1 - 2 M_{O_2} \chi_O) = -1,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol} \\ B &= (M_2 \chi_2 - M_{O_2} \chi_O) = 2,675 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (300^\circ \text{ C}). \end{aligned}$$

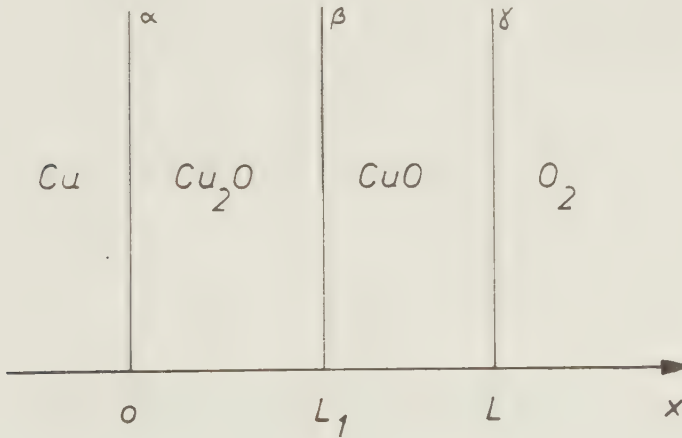


Abb. 4.1 Oxidschichtenfolge auf Cu

In einer Darstellung  $\Delta(m\chi)$  ( $\Delta m$ ) entspricht der  $CuO$  - Bildung aus der darunterliegenden  $Cu_2O$  - Schicht gemäß Gleichung (4.5) ein Kurvenverlauf mit einer maximal möglichen Steigung  $S_3$ :

$$S_3 = \frac{d(m\chi)}{dm_{O_2}} = \frac{(2M_{Cu_2O} - M_{CuO})}{1/2 M_{O_2}} = 3,465 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (4.9)$$

Erst einer Steigung  $S > 3,465 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  würde eindeutig der Bildung einer Komponente in der Schicht mit einem größeren paramagnetischen Wert als CuO entsprechen.

Der Bildung von reinem Cu<sub>2</sub>O auf Kupfer entspricht eine entsprechende Steigung  $S_4 = 2A/M_{O_2} = -7,06 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ , und der CuO - Bildung aus Kupfer die Steigung  $S_5 = 2B/M_{O_2} \approx 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### 4.2.2 Auswertung der Oxidation von Cu<sub>2</sub>O

Oxidiert man kompaktes Cu<sub>2</sub>O zu CuO gemäß Gleichung (4.5), dann entspricht in einer (mχ)(m) - Darstellung dem Reaktionsverlauf genau eine Gerade durch den Nullpunkt mit der Steigung  $3,465 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  (300° C). Kurvenabschnitte mit steileren Anstiegen können dann nur durch die Bildung einer Phase mit größerer Suszeptibilität hervorgerufen werden. Legt man dem Bruttoreaktionsvorgang die beiden möglichen Bildungsreaktionen zugrunde,



so entsprechen diesen Reaktionen in einer (mχ)(m) - Darstellung die Steigungen  $S_3 = 3,465 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  und  $S_0 = 11,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  für die Bildung des Defekttoxids.

Zur Auswertung sind in den (mχ)(m) - Darstellungen noch die jeweils temperaturabhängigen Steigungen  $S_1$  und  $S_2$  eingezeichnet.



Zwischen den Steigungen  $S_3$  und  $S_0$  sind zwar auch alle an-

deren Zwischenwerte möglich, jedoch entsprechen den Steigungen  $S_1$  und  $S_2$  häufig beobachtete experimentelle Werte, weshalb die Reaktionsgleichungen (4.12) und (4.13) hier aufgeführt sind.

## 5. Messungen

### 5.1 Die verwendeten Proben

Zur Herstellung der  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Proben dienten Kupferfolien der Firmen Johnson Matthey Chemical Lim., London, (Specpure 99,999 % ) und Koch - Light Co., Colnbrook, England, ( Cu 5 N 99,999 % ). Die 0,05 bis 0,1 mm dicken Folien wurden mit einer Schere in 45 mm lange und 4 bis 20 mm breite Proben geschnitten. Die Schere wurde nur zum Schneiden von Kupfer verwendet, sodaß keine meßbaren ferromagnetischen Verunreinigungen auf die Probe gebracht wurden, wie bereits früher von J. HELLER <sup>2)</sup> überprüft und diskutiert wurde.

#### 5.1.1 Darstellung von $\text{Cu}_2\text{O}$

Die mit Methanol gewaschenen Kupferstreifen wurden auf Probenhalterungen aus Quarz montiert und dann in einem aufklappbaren Röhrenofen ( Fa. Heraeus ) in ein Quarzrohr gebracht, das mit dem Vakuum- und Gaseinlaßsystem der Waage verbunden war.

Die Kupferfolien wurden dann bei 980 bis 1030° C und Sauerstoffdrucken von 25 bis 100 Torr oxidiert, wobei die Zeitdauer der Oxidation 20 bis 36 Stunden betrug, entsprechend den üblichen Darstellungsmethoden <sup>47,50</sup> ). Anschließend wurden die Proben vakuumgetempert (zwischen 5 und 30 Minuten) und im evakuierten Quarzrohr außerhalb des Ofens in ca. 5 bis 10 Minuten auf Raumtemperatur gebracht oder im Vakuum auf etwa 400° C abgekühlt und dann im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die genauen Bedingungen der Oxidation, der Temperung und des Abkühlens der jeweiligen Proben sind bei den Meßdaten

der anschließenden Oxidation zu  $\text{CuO}$  angegeben.

Die Oxidation erfolgte stets im Stabilitätsbereich von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Abbildung 5.1 zeigt ein p - T - Diagramm des Systems  $\text{Cu} - \text{O}_2$  nach W. S. BROWER und H.S. PARKER <sup>51)</sup>.

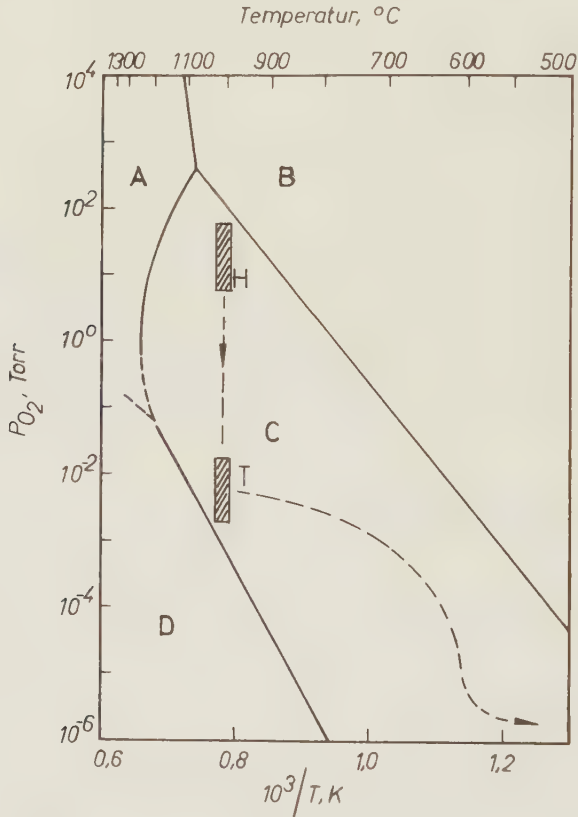


Abb. 5.1 p - T - Diagramm für  $\text{Cu} - \text{O}_2$   
 A = fl. +  $\text{O}_2$ , B =  $\text{CuO} + \text{O}_2$ , C =  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  
 D =  $\text{Cu} + \text{O}_2$ , H = Gebiet, in dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  darge-  
 stellt wurde, T = Gebiet, in dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  getem-  
 pert wurde.

In Abbildung 5.1 sind die ungefähren Gebiete, in denen  $\text{Cu}_2\text{O}$  hergestellt ( H ) oder getempert wurde ( T ) schraffiert, sowie der ungefähre Abkühlungsweg der Proben gestrichelt eingezeichnet.

Nach Gleichung (3.4) entsprechen den beiden Gebieten H und T Leerstellenkonzentrationen in  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$  von ca. 4 bis  $0,3 \cdot 10^{-3}$ .

Die erhaltenen roten, glasklar durchsichtigen  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Proben waren sehr spröde. Die häufig beim Abkühlen oder weiteren Hantieren zersprungenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Stücke wurden mit dem Licht- oder Rasterelektronenmikroskop betrachtet oder es wurden Querschliffe daraus angefertigt. Dabei konnten weder Cu- noch Cu O - Einschlüsse festgestellt werden.

Die Oxidation von Cu zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist jedoch von einer steten Verdampfung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  begleitet. Nach M. O'KEEFE und W. J. MOORE <sup>46)</sup> nimmt dieser Gewichtsverlust mit steigender Temperatur zu und ist bis etwa 1 Torr umgekehrt proportional dem Druck und von der Gasart unabhängig. Bei  $1050^\circ \text{C}$  und 30 Torr beträgt die Massenabnahme  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{min}$ . In der gleichen Größenordnung liegen die in dieser Arbeit gemessenen Werte von 0,5 bis  $1 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{min}$ .

Die Abweichung von der Stöchiometrie in  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$  bei  $1000^\circ \text{C}$  und 30 Torr  $\text{O}_2$  beträgt nach S. MROWEC et al. nach Gleichung (3.4) ungefähr  $2,5 \cdot 10^{-3}$ . Das entspricht bei einer  $\approx 200 \text{ mg}$  schweren  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Probe (  $F = 3,8 \text{ cm}^2$  ) einem " Gewichtsverlust " von ca.  $2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  gegenüber dem stöchiometrischen Oxid. Dagegen verdampfen von einer solchen Probe beim Vakuumtempern während 10 Minuten bei  $1000^\circ \text{C}$  mindestens  $6 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ . Daher ist es nicht möglich aus dem Gewicht der ursprünglichen Kupferprobe und dem Gewicht der erhaltenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Probe den Leerstellengehalt zu berechnen.

Abbildung 5.2 zeigt die Oberfläche von  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach dem Tempern mit einzelnen Körnern mit Facettenbildung ( wahrscheinlich durch orientiertes Verdampfen ) neben glatten Oberflächenbereichen.

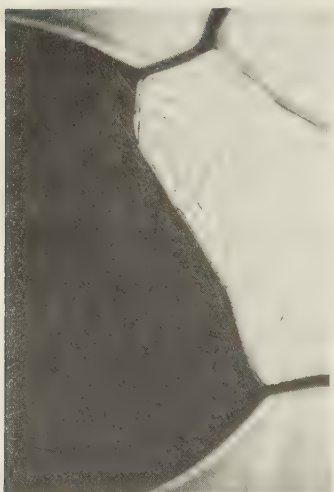


Abb. 5.2  
Oberfläche von  $\text{Cu}_2\text{O}$   
 $V = 50$

## 5.2 Versuchsergebnisse der Oxidation von $\text{Cu}_2\text{O}$

### 5.2.1 Im Temperaturbereich über $300^\circ\text{C}$

In den Abbildungen 5.3, 5.4 und 5.5 ist die Gewichtszunahme der Versuche 1 bis 14 als Funktion der Zeit doppelt-logarithmisch aufgetragen. Den Markierungspunkten auf den einzelnen Kurven entsprechen dabei definierte Meßpunkte. Im Bereich gekrümmter Kurvenabschnitte von  $\Delta(m_1)(t)$  oder  $\Delta m(t)$  wurden jedoch wesentlich mehr Punkte ausgewertet, so daß die Markierungszeichen zur besseren Unterscheidung der Kurven dienen.

Aus den Darstellungen, die Versuchen bei Temperaturen von  $300$  bis  $540^\circ\text{C}$  entsprechen, ist sofort zu sehen, daß es kaum möglich ist sogenannte einfache Zeitgesetze zu ermitteln.

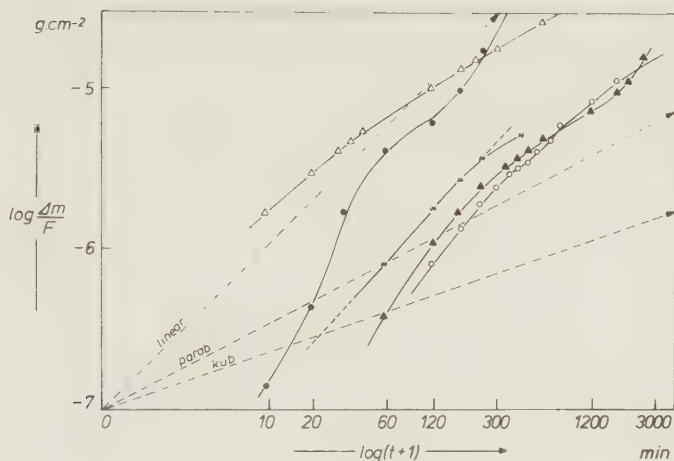


Abb. 5.3 300° C : p<sub>O<sub>2</sub></sub> 27 Torr ○ (V 1), 50 Torr ▲ (V 2), 100 Torr △ (V 3), 200 Torr × (V 4), 325° C : 50 Torr ● (V 5).

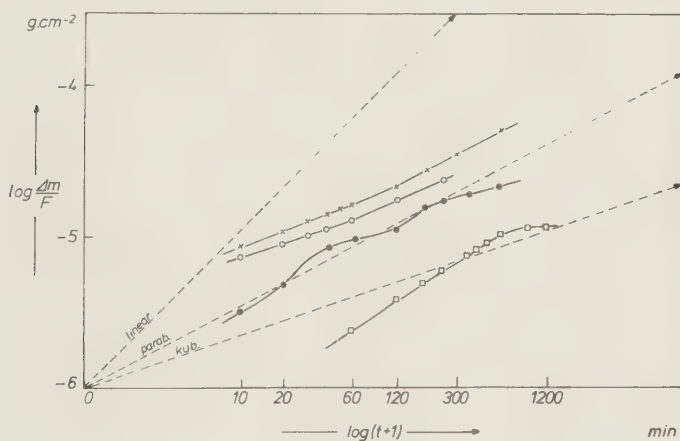


Abb. 5.4 350° C : p<sub>O<sub>2</sub></sub> 50 Torr × (V 6), 100 Torr □ (V 7), 225 Torr ○ (V 8), 250 Torr ● (V 9).

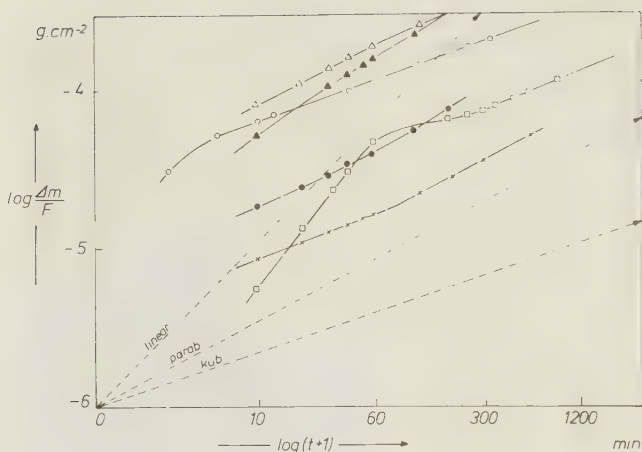


Abb. 5.5    400° C    P<sub>O<sub>2</sub></sub>    215 Torr ○ (V 10)  
              400° C                    250 Torr ● (V 11)  
              450° C                    160 Torr □ (V 12)  
              500° C                    300 Torr ▲ (V 13)  
              540° C                    145 Torr ◆ (V 14)  
              ( zum Vergleich x V 6, 350° C, 50 Torr O<sub>2</sub> ).

Versucht man die Massenänderung grob durch ein Potenzgesetz

$$\Delta m^{\bar{n}} \sim t \quad (5.1)$$

anzunähern, dann nimmt der mittlere Exponent  $\bar{n}$  mit wachsender Oxidationsdauer zu. Läßt man zunächst unberücksichtigt, daß die Krümmung der einzelnen Kurven selbst eine Funktion der Versuchsdauer sein kann, so kann man die Oxidationskinetik grob vereinfachend mit einem Übergang von linearen bis parabolisch/kubischen Zeitverhalten beschreiben.

Von vier möglichen Kurventypen  $\lg(\Delta m)(\lg t)$

a) mit einem stellenweise konvexen Verlauf (  $n$  wird mit längerer Versuchsdauer kleiner, V 6,8,11 )

b) mit einem stellenweise konkaven Verlauf (  $n$  wird größer, V 1,3,4,7,10,12,13,14 )

c) mit unregelmäßigen Verlauf ( V 5,9 )

d) mit einem insgesamt linearen Verlauf oder mit kon-

stantem  $n$ ,

werden nur drei gefunden, nämlich a, b und c.

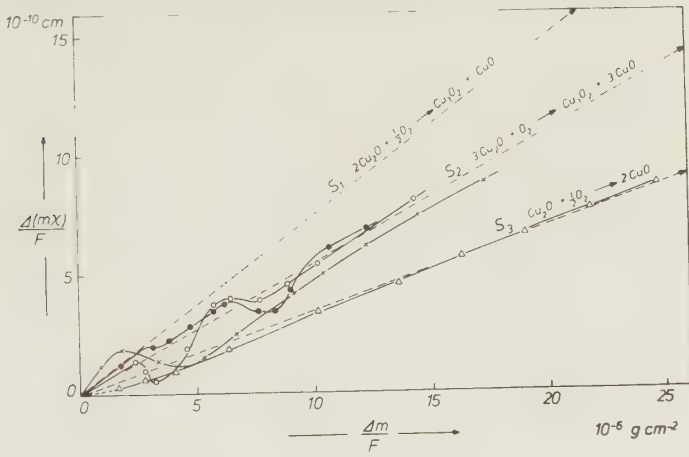


Abb. 5.6 300 bis 325° C : ○ V1, ● V2, △ V3, × V5

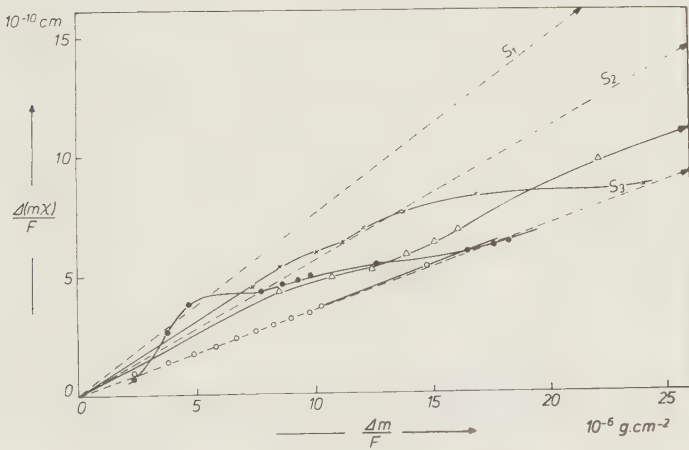


Abb. 5.7 350° C : △ V6, ○ V7, × V8 ● V9

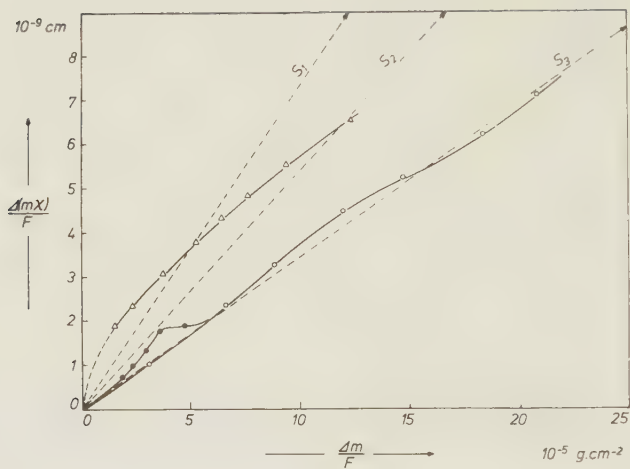


Abb. 5.8 400 bis 450°C : ○ V10, ● V11, △ V12

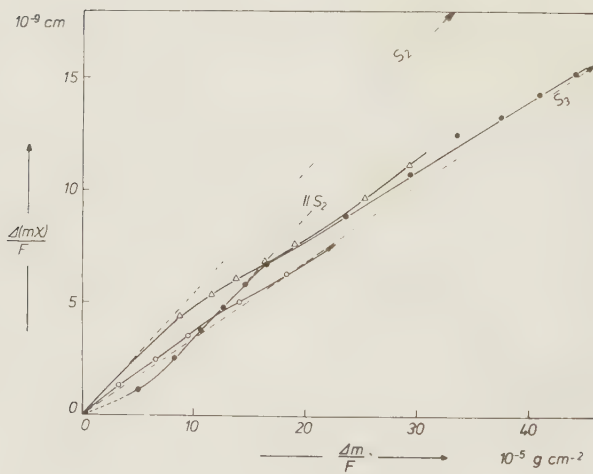


Abb. 5.9 400 bis 540°C : ○ V10, V13, ● V14

Aus den Darstellungen  $\Delta(m\chi)(\Delta m)$  ist ersichtlich, daß die Kurven keineswegs immer entlang der Hilfsgeraden  $S_3$  verlaufen, die der Reaktion



entspricht. Es treten größere Steigungen auf, die durch eine Komponente in der Schicht erklärt werden kann, die paramagnetischer ist als CuO.

Weiterhin ist aus den Abbildungen 5.6 bis 5.9 zu sehen, daß mit steigender Temperatur der  $(m\chi)(m)$  - Verlauf regelmäßiger wird, und mit längeren Versuchsdauern sich die experimentelle Kurve oft an die theoretische Gerade  $S_3$  asymptotisch annähert.

Mit der Annahme, daß drei Oxide  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  und CuO in der Schicht vorhanden sind, wurden die drei Hilfsgeraden  $S_{1-3}$  eingezeichnet. In Abbildung 5.6 sind zusätzlich die entsprechenden Bildungsreaktionen vermerkt.

In den Abbildungen 5.10 bis 5.12 ist die Sauerstoffaufnahme der Proben als Funktion des Logarithmus der Zeit aufgetragen.

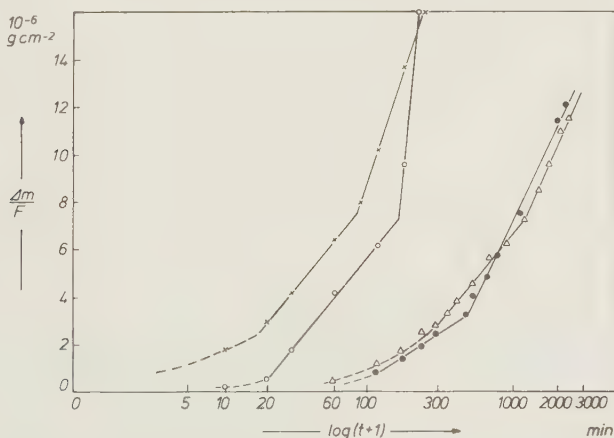


Abb. 5.10 300 bis 325°C : ● V 1, Δ V 2, x V3,  
○ V 5

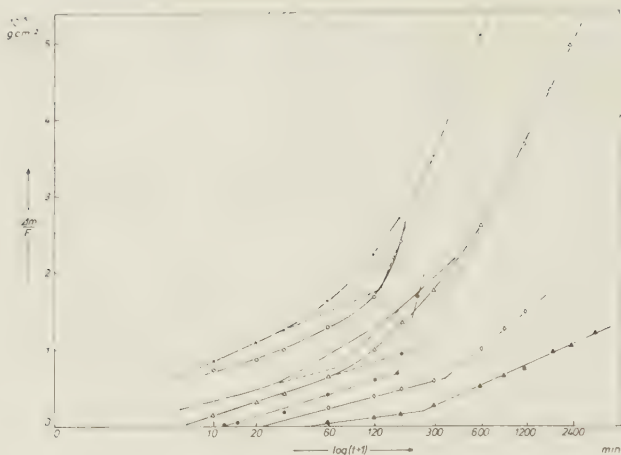


Abb. 5.11 300 bis 350° C :  $\blacktriangle$  V 2,  $\triangle$  V 3,  $\bullet$  V 5,  $\times$  V 6,  $\diamond$  V 7,  $\circ$  V 8, - V 9

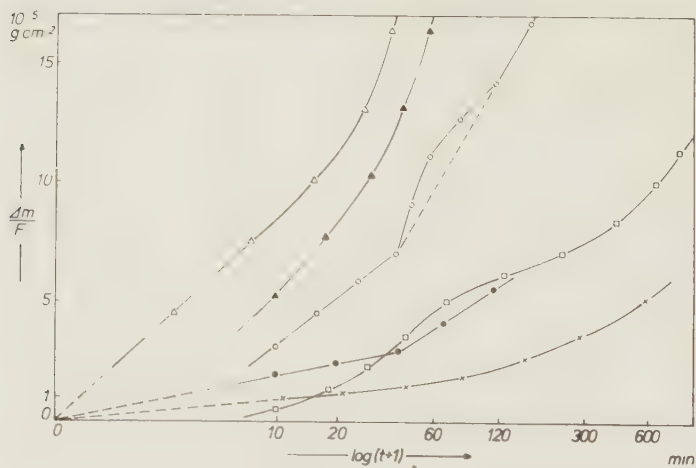


Abb. 5.12 400 bis 540° C :  $\circ$  V 10,  $\bullet$  V 11,  $\square$  V 12,  $\triangle$  V 13,  $\blacktriangle$  V 14, ( zum Vergleich  $\times$  V 6, 300° C ).

Zunächst erkennt man, daß die Versuche bei höheren Temperaturen in Abbildung 5.12 sich nicht oder weniger gut durch ein halblogarithmisches Zeitgesetz (5.2) darstellen lassen, als die Versuche bis 350° C in den Abbildungen 5.10 und 5.11.

$$\Delta m \sim k_i \cdot \log\left(\frac{t}{\tau_i} + 1\right) \quad (5.2)$$

Legt man den Versuchen bis 350° C in 1. Näherung ein halb-logarithmisches Zeitgesetz (5.2) in zwei Stufen mit verschiedenen Konstanten  $k_i$  und  $\tau_i$  zugrunde, dann fallen die Übergänge von flacheren zu steileren Kurvenstücken der  $m(\log t)$  - Darstellung zeitlich mit den Maxima des berechneten  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  - Gehaltes zusammen (Abb. 5.13).

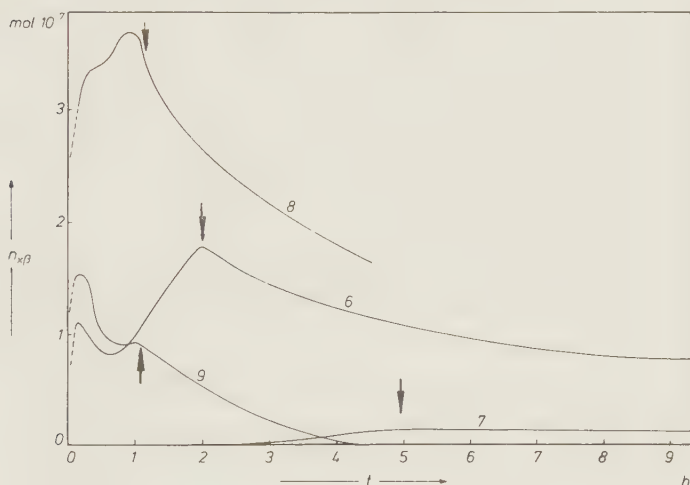


Abb. 5.13  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  - Gehalt in der Schicht der Versuche 6, 7, 8 und 9. Die Pfeile beziehen sich auf die Übergänge der halblogarithmischen Darstellung  $m(\log t)$  der Abbildung 5.11.

Analog den Gleichungen (4.7) und (4.8) wurde der  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  - Gehalt nach folgender Gleichung berechnet,

$$\Delta n_x = \frac{2\Delta m\chi - C \cdot 4 \Delta m_{O_2} / M_{O_2}}{D - C}$$

wobei  $C = (2M_2\chi_2 - M_1\chi_1)$  und  $D = (2M_2\chi_2 - 3M_1\chi_1)$  ist, und  $\Delta(m\chi)$  in cm und  $\Delta m_{O_2}$  in g/cm<sup>2</sup> eingesetzt sind.

Die Bildung oder der Abbau von Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> kann aber nicht der einzige Faktor sein, der den Übergang vom flacheren zum steileren Kurvenstück der Darstellung  $m(\log t)$  bestimmt, da die Oxidation der Versuche 3,7 und 11 ausschließlich nach der Bildungsgleichung



verläuft.

Die Versuche ab 400° C lassen sich durch Potenzgesetze (5.1) beschreiben, wobei n zwischen 1,9 und 3 variiert. Die Exponenten sind allerdings während der ganzen Versuchsdauer nicht konstant. Sie haben Anfangswerte von 0,8 bis 2,9 und Endwerte von 2,0 bis 2,6.

In Abbildung 5.14 ist die Molzahl  $n_2$  des an der Phasengrenze CuO/O<sub>2</sub> gebildeten CuO als Funktion von  $t^{1/2}$  dargestellt.

Die Versuche gehen über ein geringes Druck- und Temperaturspektrum nicht hinaus. Eine große Anzahl weiterer Versuche sind nicht genau auswertbar, da entweder die Oxidschicht nicht festhaftend war, oder im Verlauf der Oxidation das Ausgangsmaterial Cu<sub>2</sub>O sich in Folge mechanischer Spannungen auf dem Probenarm verformte, sodaß Massen- und Suszeptibilitätsmessungen nicht sicher angegeben werden können. Denn bei einer Balkenwaage mit einem Hebelarm von 15 cm und einer Empfindlichkeit von 10<sup>-7</sup> g/Skt. muß die Lage einer 100 mg - Probe während der Messung um 10<sup>-5</sup> cm konstant bleiben. (Die genaue Konstruktion der benutzten Waage wird im Abschnitt 7 beschrieben).

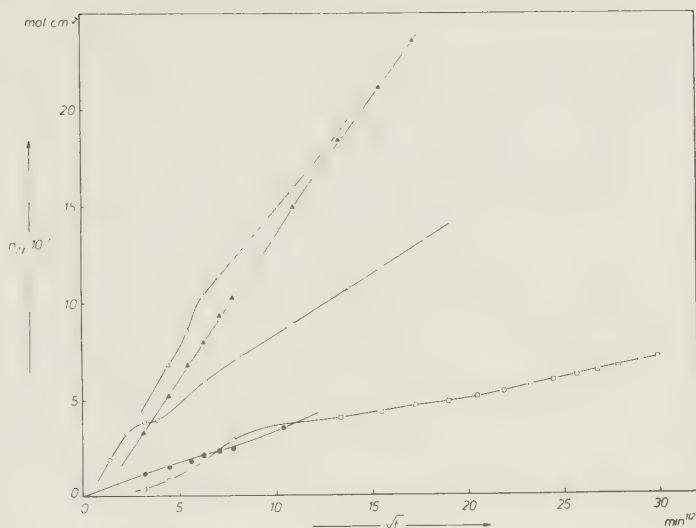


Abb. 5.14 o V 10, ● V 11, □ V 12, Δ V 13, ▲ V 14.

Aus den angeführten, unter exakten Bedingungen durchgeführten Versuchen, ergibt sich eine bei höheren Temperaturen teilweise inverse Druckabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme. Im Abschnitt 6 werden die im ganzen zunächst wenig übersichtlichen Meßergebnisse im einzelnen diskutiert.

### 5.2.2 Im Temperaturbereich bis 150° C

Im Temperaturbereich von 100 bis 150° C liegen bei Sauerstoffdrücken bis 100 Torr die Massen- und Suszeptibilitätsänderungen innerhalb der Fehlergrenze der Waage. Bei den verwendeten Proben mit durchschnittlichen Oberflächen von 4,5 cm<sup>2</sup> können kleinere Gewichtsänderungen als  $2,7 \cdot 10^{-8}$  g pro cm<sup>2</sup> oder Suszeptibilitätsänderungen kleiner als  $1,1 \cdot 10^{-11}$  cm nicht nachgewiesen werden. Selbst bei Oxidationszeiten bis zu zwei Tagen mußte daher Masse und Suszeptibilität von Cu<sub>2</sub>O als konstant betrachtet werden.

### 5.2.3 Im Temperaturbereich von 150 bis 250° C

Bei diesen Temperaturen lassen sich im Druckbereich von 27 bis 100 Torr Gewichtsänderungen von  $5,5 \cdot 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup>h bis  $1,5 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>h und Suszeptibilitätsänderungen von  $3,1 \cdot 10^{-11}$  bis  $1,6 \cdot 10^{-10}$  cm/h eindeutig aufzeichnen. Bei Sauerstoffdrucken unter 20 Torr tritt keine meßbare Änderung ein. Alle Proben zeigen ein einheitliches Verhalten, denn  $\Delta m$  und  $\Delta(m\chi)$  waren entweder bis zu zwei Tagen konstant oder negativ. Während die Probe insgesamt leichter wurde, veränderte sich die Suszeptibilität in diamagnetischer Richtung. In der Tabelle 5.I sind die Ergebnisse einiger Versuche aufgeführt. Darin bedeuten  $\Delta m/F$  und  $\Delta(m\chi)/F$  die mittleren Massen- und Suszeptibilitätsänderungen während der gesamten Versuchsdauer der Oxidation  $t_{Ox}$  und  $S_{Anf.}$  die Anfangssteigung  $\Delta(m\chi)/\Delta m$  in den ersten Stunden.

Tab. 5.I Mittlere Massen- und Suszeptibilitätsabnahmen der Versuche 15 - 23.

| Versuch<br>Nr. | T<br>°C | p O <sub>2</sub><br>Torr | t <sub>Ox</sub><br>h | $\Delta m/F \cdot t$<br>10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>2</sup> h | $\Delta(m\chi)/F \cdot t$<br>10 <sup>-11</sup> cm/h | $S_{Anf.} \cdot 10^{-5}$<br>cm <sup>3</sup> /g |
|----------------|---------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 15             | 145     | 27                       | 5                    | - 1,2                                                        | - 15,5                                              | 13,2                                           |
| 16             | 150     | 100                      | 27                   | - 1,3                                                        | - 13,2                                              | 10,4                                           |
| 17             | 155     | 27                       | 40                   | - 0,5                                                        | - 3,7                                               | 9,1                                            |
| 18             | 160     | 50                       | 48                   |                                                              |                                                     |                                                |
| 19             | 175     | 50                       | 20                   | - 0,6                                                        | - 3,1                                               | 9,5                                            |
| 20             | 175     | 100                      | 3,3                  | - 1,5                                                        | - 12,5                                              | 10,1                                           |
| 21             | 185     | 50                       | 48                   | —                                                            | —                                                   | —                                              |
| 22             | 210     | 50                       | 48                   | —                                                            | —                                                   | —                                              |
| 23             | 230     | 50                       | 15                   | - 1,8                                                        | - 2,1                                               | 11,9                                           |

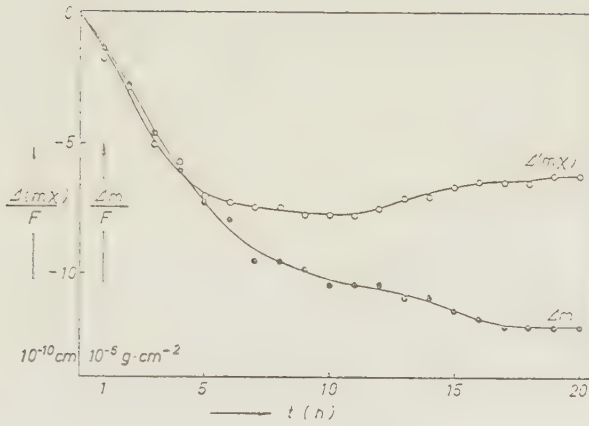


Abb. 5.16 Massen- und Suszeptibilitätsabnahme des Versuchs 17

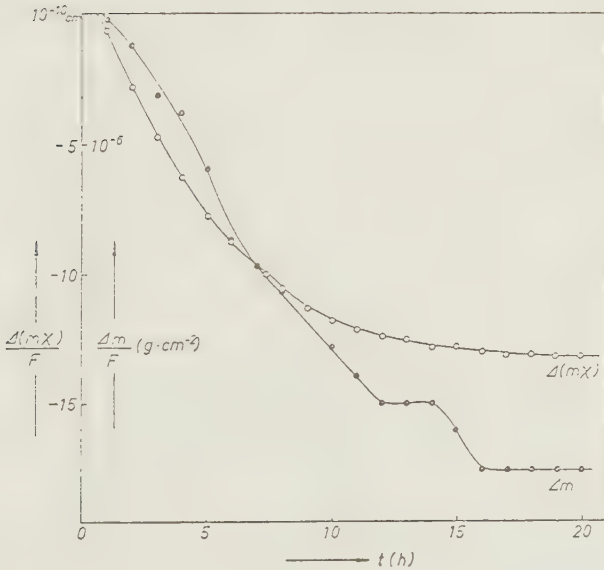


Abb. 5.17 wie oben, Versuch 19

In den Abbildungen 5.16 und 5.17 sind die Massen- und Suszeptibilitätsabnahme der Versuche 17 und 19 dargestellt. Dabei verläuft die Massenabnahme in den ersten 5 - 10 h nach einem linearen Zeitgesetz und die dazu gehörende Anfangssteigung  $\bar{S}_{\text{Anf.}}$  beträgt ca.  $9.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### 5.2.4 Ultrahochvakuumversuch

Die  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Probe dieses Versuches wurde aus einer  $70 \mu$  - dicken 5N - reinen Kupferfolie bei  $1030^\circ \text{C}$  an Luft oxidiert. Dann wurde sie bei  $10^{-3}$  Torr 20 min getempert und anschließend im Vakuum schnell abgekühlt. Nach Gleichung (3.4) hat die  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$  - Probe einen Leerstellengehalt von  $y = 5,1 \cdot 10^{-3}$  nach der Oxidation und von  $y = 3 \cdot 10^{-4}$  nach dem Tempern. In einer UHV - Apparatur wurde diese Probe ( $F = 1,55 \text{ cm}^2$ ) etwa einen Tag lang bei  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  Torr und  $90^\circ \text{C}$  ausgeheizt.

Das Gesamtvolumen des Rezipienten betrug 500 ml, während der Teil, der beim Versuch beheizt wurde, ein Volumen von 20 ml hatte.

Abbildung 5.18 zeigt die gemessenen Druckänderungen über der Probe beim langsamen, linearen Aufheizen auf  $330^\circ \text{C}$  und beim anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur. Nach dem ersten Lauf wurde bei Raumtemperatur der Rezipient wieder auf  $10^{-7}$  Torr evakuiert und der Versuch wiederholt. Bei etwa  $330^\circ \text{C}$  überstieg der Enddruck in der Apparatur nicht den Wert  $10^{-3}$  Torr. Der gemessenen Druckdifferenz beim Aufheizen der Probe nach dem ersten Lauf von  $10^{-3}$  Torr entspricht rechnerisch eine Massenabnahme der Probe von  $\Delta m_{\text{O}_2} = - 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ . Bei der Bewertung der Druckdifferenz beim Abkühlen muß jedoch die Adsorption von  $\text{O}_2$  an der Glaswand der Apparatur berücksichtigt werden, so daß über eine Adsorption des Sauerstoffs an der Probe keine Aussage gemacht werden soll.

Daß es sich bei der Gewichtsabnahme der Probe tatsächlich um Sauerstoff handelte, konnte massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden.

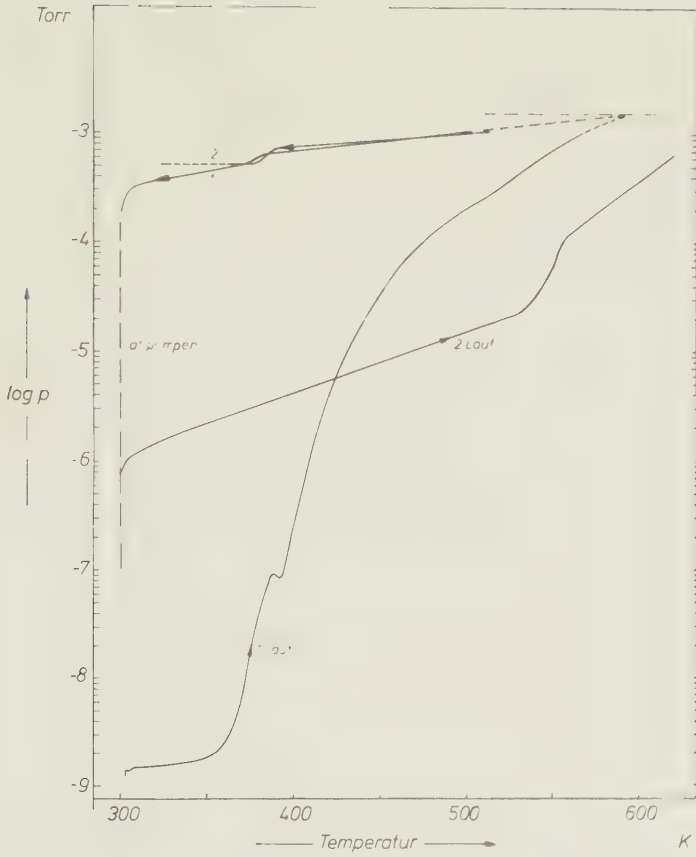


Abb. 5.18 Druckänderung über einer  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Probe beim langsamen Aufheizen.

### 5.3 V Versuchsergebnisse der Oxidation von Kupfer

Die Versuche zur Oxidation von 99,999 % reinem Kupfer wurden mit dem Ziel durchgeführt, Anhaltspunkte zu finden, wann und unter welchen Umständen die Bildung der Defekt-oxidphase begünstigt sein könnte.

Einmal wurden Kupferfolien im Temperaturbereich um  $400^{\circ}\text{C}$  und bei Sauerstoffdrucken bis 300 Torr oxidiert, da hier J. HELLER gefunden hatte, daß zumindest in einer Übergangsphase  $\text{CuO}$  an der Phasengrenze  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  auf Kosten von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wachsen kann.

Zum anderen wurden Folien im Existenzgebiet des Defekttoxides (  $180$  bis  $350^{\circ}\text{C}$  / bis 100 Torr  $\text{O}_2$  ) oxidiert, wo von anderen Autoren <sup>3-9</sup> das  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  an dünnen etwa 1000 Å dicken aufgedampften Kupferfilmen gefunden wurde.

Schließlich wurden noch bei  $10^{-8}$  Torr aufgedampfte bis 3000 Å dicke Kupferfilme bei  $180^{\circ}\text{C}$  und 50 Torr oxidiert, um den Anschluß an diese Versuche zu gewinnen.

Den  $m(t)$ - und  $(m\chi)(m)$ - Verlauf von drei verschieden vorbehandelten Proben zeigen die Abbildungen 5.19 und 5.20. Probe 29, eine nicht getemperte 5N- Cu - Folie der Dicke  $70\text{ }\mu$ , wurde bei  $200^{\circ}\text{C}$  und 100 Torr  $\text{O}_2$  1,5 h oxidiert. Nach einer Temperaturerhöhung um  $100^{\circ}\text{C}$  wurde diese Probe dann noch 2,5 h weiteroxidiert. ( Versuch 30 ).

Probe 35, eine  $25\text{ }\mu$  dicke 5N- Cu - Folie, wurde zunächst ebenfalls ungetempert bei  $200^{\circ}\text{C}$  und 100 Torr oxidiert, wobei die  $\text{CuO}$ -Schicht jedoch nicht haftend war und absprang. Die Oxidschicht wurde deshalb anschließend bei  $300^{\circ}\text{C}$  und 100 Torr  $\text{H}_2$  reduziert, hochvakuumgetempert und ein zweites Mal bei  $300^{\circ}\text{C}$  und 100 Torr  $\text{O}_2$  oxidiert. Diese Vorgeschichte der Probe entspricht der Vorbehandlung vieler Kupferproben der Messungen von J. HELLER, der gleiche Kupferbleche mehrmals oxidiert und reduziert hatte.

Probe 43 schließlich wurde nach kurzer Hochvakuumtemperatur bei  $500^{\circ}\text{C}$  dann bei  $300^{\circ}\text{C}$  und 28 Torr  $\text{O}_2$  oxidiert.

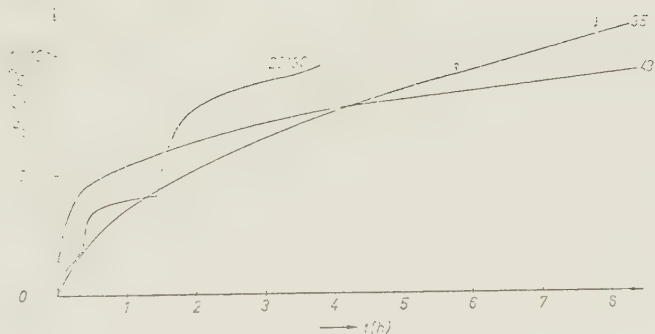


Abb. 5.19 V 29:200° C/ 100 Torr O<sub>2</sub>,  
V 30, 35, und 43: 300° C/ 100 Torr O<sub>2</sub>.  
Vorbehandlung der Proben siehe S. 42.

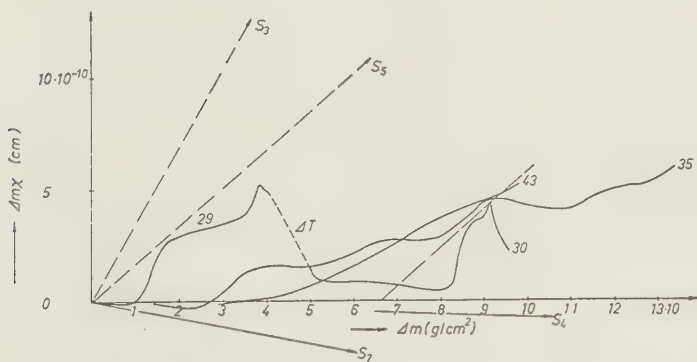


Abb. 5.20  $(m\chi)(m)$  von V 29, 30, 35 und 43.

Zwei völlig verschieden vorbehandelte Kupferfolien wurden für die Versuche 31 und 36 benützt. ( Abb. 5.21 und 5.22 ). Die Probe 31, eine 0,1 mm dicke 5N- Cu - Folie, wurde langsam in einer  $N_2$  - Atmosphäre von  $10^{-3}$  Torr auf  $200^{\circ}$  C aufgeheizt und anschließend bei dieser Temperatur in 100 Torr  $O_2$  oxidiert. Probe 36 wurde unter den gleichen Bedingungen, jedoch ungetempert oxidiert.

Die Massenzunahme des Versuchs 36 kann im Intervall von 3 - 28 h mit einem kubischen Zeitgesetz beschrieben werden, wie eine doppeltlogarithmische Darstellung zeigt. Dieser kubische Verlauf sowie die ausgeprägte S - förmige  $m(t)$  - Kurve des Versuches 31 sind typisch für Oxidationsvorgänge, die durch Rekristallisationserscheinungen oder durch Risse- und Blasenbildung in der Schicht bestimmt sind. Bei Versuch 36 machte sich nach 29 h Oxidationsdauer ein Abspringen der Schicht bemerkbar, das ca. 15 h lang verfolgt wurde. Die Massen- und Suszeptibilitätsabnahmen betrugen dabei  $- 4,7 \cdot 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup>h und  $- 1,7 \cdot 10^{-12}$  cm/h.

Nach 29 h Oxidationsdauer wurde die Oberfläche der Probe 31 fotografiert. ( Abb. 5.23 a, b ). Sie zeigt eine goldbraune bis kupferbraune Färbung mit Furchen quer zur Walzrichtung der kaltgewalzten Kupferfolie neben Blasenbildung.

Während man aus der  $(m\chi)(m)$  - Darstellung von V 31 noch auf die anfängliche Bildung von  $Cu_2O$  schließen kann, beginnt die entsprechende Kurve der nichtgetemperten Probe 36 mit einem Anstieg, der größer ist als es selbst der Bildung von  $CuO$  aus  $Cu$  entspricht.

Nach Abbildung 5.22 verläuft die Oxidation des Versuchs 31 stets unter Bedingungen, bei denen nur  $Cu_2O$  und  $CuO$  in der Schicht vorhanden sein sollten. Diese Probe wurde, nach dem sie mikroskopiert wurde, wieder in die Apparatur eingebaut und bei  $200^{\circ}$  C und 100 Torr  $O_2$  noch einmal oxidiert. Dabei ergab sich ca. 4,5 h lang eine lineäre Massenzu- und Suszeptibilitätsabnahme von  $\Delta m = + 6,84 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup> und  $\Delta(m\chi) = - 2,94 \cdot 10^{-11}$  cm. Dem entspricht die relativ große negative Steigung  $S \approx - 4,3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g.

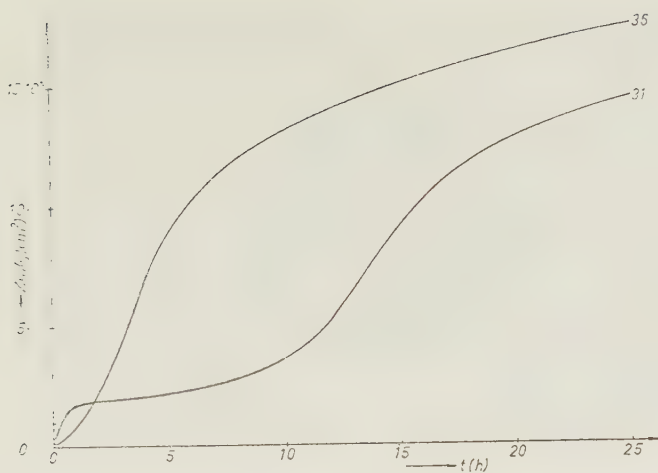


Abb. 5.21 V 31 und 36: 200° C/ 100 Torr O<sub>2</sub>  
 Vorbehandlung: V 31 langsam auf 200° C aufgeheizt in N<sub>2</sub>  
 V 36 ungetemperte Probe

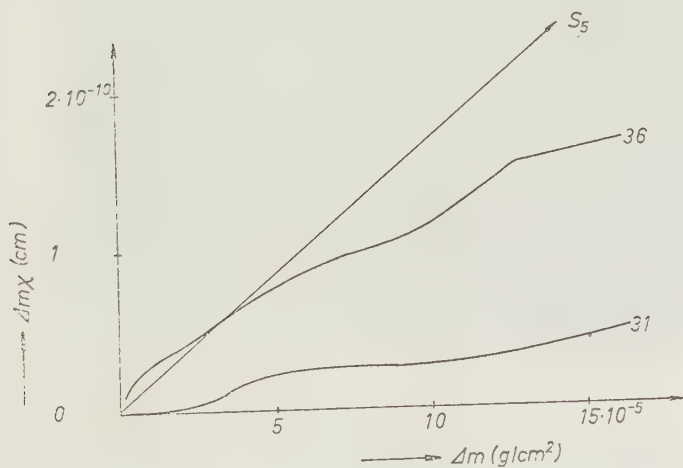


Abb. 5.22 V 31 und 36

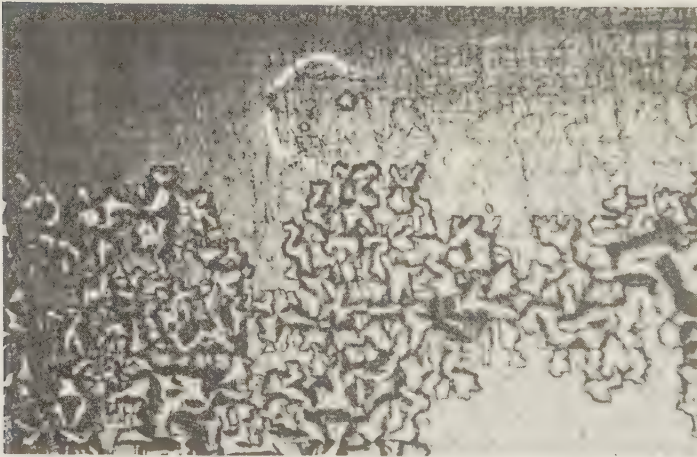
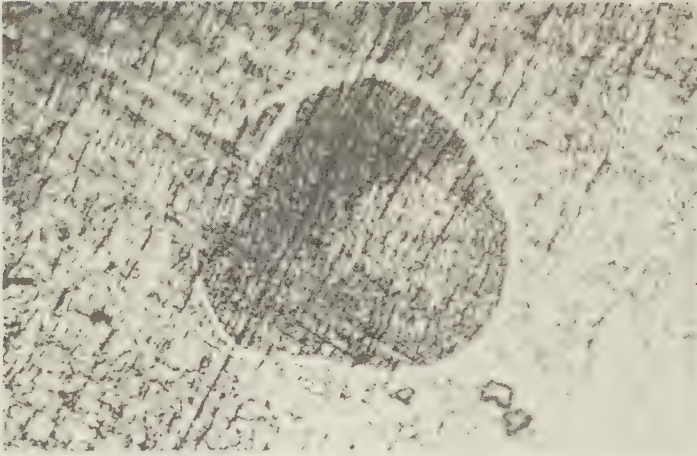


Abb. 5.23 a, b Oberfläche der Oxidschicht der Probe 31  
nach 29 h Oxidationsdauer,  $V = 250$ .

Bei  $360^{\circ}\text{C}$  und 50 Torr  $\text{O}_2$  wurde die Probe 37 oxidiert. Bis zu  $350^{\circ}\text{C}$  sollte nach den Autoren, die die Oxidation dünner Kupferfilme untersuchten<sup>3-9)</sup>, die Defektoxidphase  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  stabil sein. Die Probe 37 wurde vor der Oxidation etwa 30 min bei  $360^{\circ}\text{C}$  hochvakuumgetempert. Die Oxidation (Abb. 5.24 und 5.25) verläuft zunächst unter Bildung einer relativ dicken  $\text{Cu}_2\text{O}$  - Schicht ( $d \approx 3,24 \cdot 10^{-4}\text{ cm}$ ), bis nach einer Oxidationszeit von etwa 2 h die  $(m\lambda)(m)$  - Kurve langsam ansteigt. Nach 16 h erreicht der Kurvenanstieg einen Wert, der  $S_5$  wenig übertrifft. Interessant ist aber der Bereich zwischen dem Maximum der  $(m\lambda)(m)$  - Kurve nach 18 h und dem nachfolgenden Minimum nach 25 h Oxidationsdauer. Die Suszeptibilitätsabnahme um  $-4,2 \cdot 10^{-10}\text{ cm}$  dauerte dabei fast 7 h. In Abbildung 5.24 ist zusätzlich die Meßkurve  $(m)(t)$  eingezeichnet, woraus hervorgeht, daß das Minimum durch eine Suszeptibilitätsabnahme und nicht durch eine unstete Massenänderung der Probe zustande kommt. Die Massenänderung der Probe wird am besten durch zwei Potenzgesetze beschrieben mit  $n = 1,55$  in den ersten 9 h und  $n = 3,25$  nach 10 bis 45 h Oxidationsdauer.

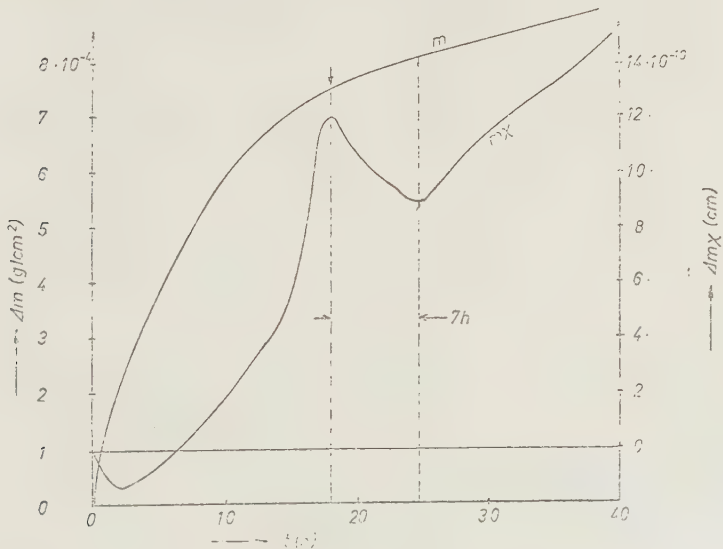


Abb. 5.24 Versuch 37:  $360^{\circ}\text{C}$  / 50 Torr  $\text{O}_2$

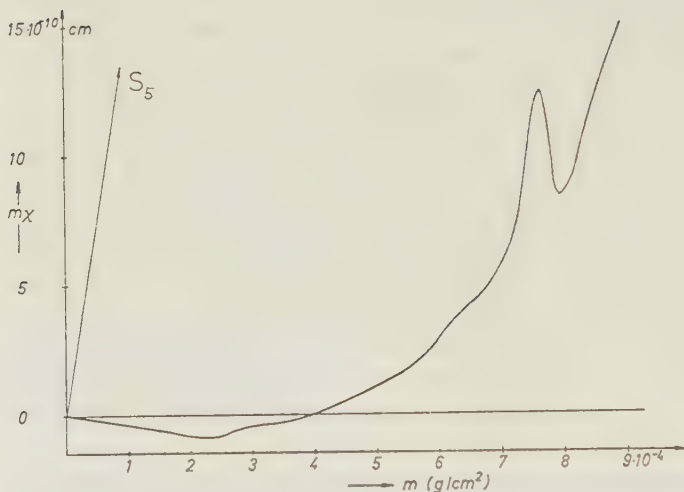


Abb. 5.25  $(m_X)(m)$  - Verlauf von Versuch 37

Bei Temperaturen von  $430^\circ \text{C}$  und Sauerstoffdrucken von 25, 50 und 15 Torr wurden die Proben 39, 40 und 41 oxidiert. Die  $70 \mu$  dicke 5N - Cu - Folie des Versuchs 39 wurde über Nacht bei  $430^\circ \text{C}$  hochvakuumgetempert. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von J. HELLER verläuft diese Oxidation 39 rasch unter Bildung einer Oxidschicht, die zu 93 Mol %  $\text{Cu}_2\text{O}$  besteht, während die nicht getemperte Probe 40 eine insgesamt langsamere und kleinere Sauerstoffaufnahme bei einem größeren Molenbruch an  $\text{CuO}$  in der Schicht zeigt.

Nach Abschluß des Versuchs 40 wurde die Oxidschicht bei  $410^\circ \text{C}$  und 100 Torr  $\text{H}_2$  reduziert und noch einmal oxidiert (Versuch 41). Nach 8 h Oxidationsdauer bei  $430^\circ \text{C}$  und 15 Torr  $\text{O}_2$  wurde diese Probe nochmals über Nacht bei  $410^\circ \text{C}$  und 13 Torr  $\text{H}_2$  reduziert.

Nach kurzer Hochvakuumtemperung zwischen  $410$  und  $360^\circ \text{C}$

wurde diese reduzierte Kupferfolie ein drittes Mal bei  $360^{\circ}\text{C}$  und 100 Torr  $\text{O}_2$  oxidiert (Versuch 42 ).

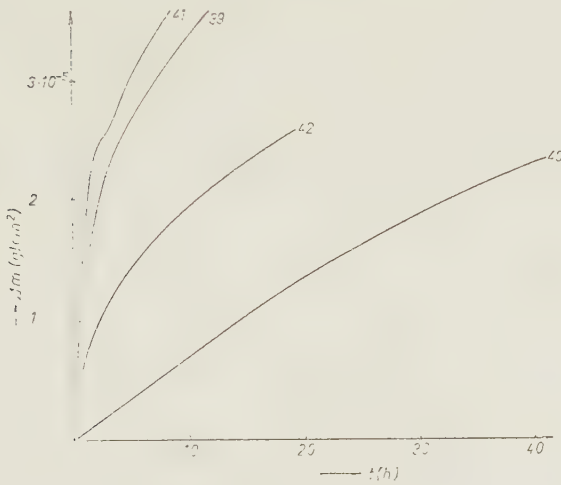


Abb. 5.26  $430^{\circ}\text{C}$ : V 39, 40, 41,  $p_{\text{O}_2} = 25, 50, 15$   
 $360^{\circ}\text{C}$ : V 42,  $p_{\text{O}_2} = 100$  Torr

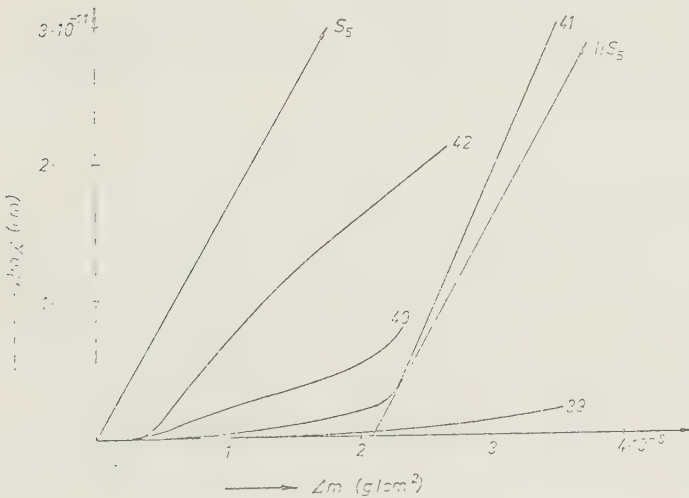


Abb. 5.27 V 39, 40, 41 und 42

Um den zeitlichen Verlauf der Molzahlen  $n_1$  und  $n_2$  von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  in der Schicht deutlich zu machen, sind die Ergebnisse der Versuche 43 - 46 in Abbildung 5.28 als  $n_{1,2}(t)$  dargestellt. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Schicht nur aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  besteht, und die Molzahlen nach Gleichung (4.7) und (4.8) berechnet werden können. Die Kupferproben dieser Versuche waren sämtlich kurz hochvakuumgetempert, Versuch 43 bei  $500^\circ\text{C}$ , die anderen bei  $410^\circ\text{C}$ .

Aus Abbildung 5.28 geht hervor, daß (ausgenommen den Versuch 43) die von J.HELLER postulierte Bedingung für das Wachstum der Schichten

$$\frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} \approx \frac{n_1}{n_2}$$

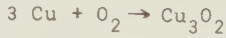
hier selbst bei Oxydationszeiten von 15 h nicht gilt, oder daß die Beschreibung der Oxydschicht mit nur zwei Oxyden  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  nicht ausreichend ist.

In Versuch 47 wurde ein bei  $10^{-8}$  Torr auf einen Quarzträger aufgedampfter,  $3000 \text{ \AA}$  dicker Kupferfilm 12 h lang bei  $190^\circ\text{C}$  und 50 Torr  $\text{O}_2$  oxydiert. Der Kupferfilm hatte eine geometrische Oberfläche von  $2,134 \text{ cm}^2$ . Aus der Abbildung 5.29, dem  $(m_X)(m)$  - Verlauf dieser Oxydation ist ersichtlich, daß hier die maximale Steigung der Kurve zwischen den Punkten A und C  $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt und beinahe die Größe erreicht, die der Reaktion



entspricht. Der Beginn der Oxydation von Kupfer zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  verläuft sehr rasch, wobei der Punkt A, der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse, in etwa 100 Minuten erreicht ist, dagegen Punkt D, das Maximum der Kurve, erst nach einer Oxydationszeit von 10 h. Die Lage des Punktes D allerdings läßt auf eine Unbestimmtheit des Nullpunktes von ca.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$  der Gewichtsmessung zu Beginn des Versuches auf Grund der großen Reaktionsgeschwindigkeit schließen. Denn unabhängig davon, ob aus Cu zuerst  $\text{Cu}_2\text{O}$  und dann  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ ,

oder aus Cu direkt  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  gebildet wird, darf die  $(m\chi)(m)$ -Kurve nicht die Gerade übersteigen, die in Abbildung 5.29 mit



bezeichnet ist.

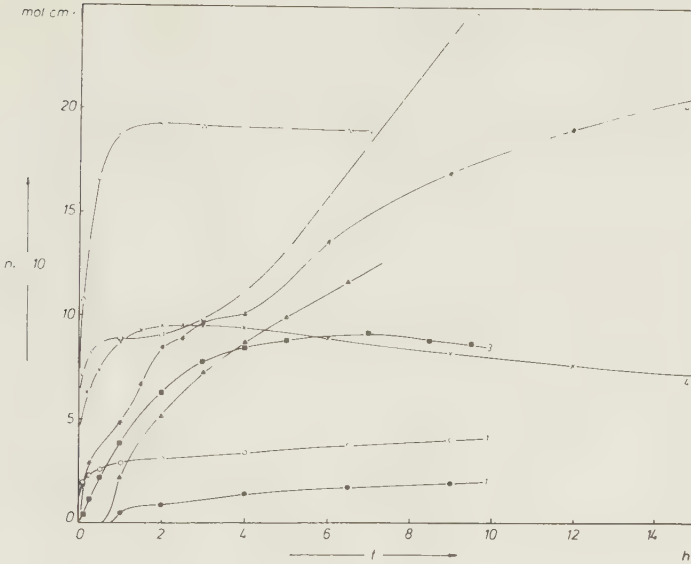


Abb. 5.28  $300^\circ\text{C}/100 \text{ Torr O}_2$  V43 (1)

$\circ n_1, \bullet n_2$

$410^\circ\text{C}: 300 \text{ Torr O}_2$  V44(2)

$\Delta n_1, \blacktriangle n_2$

$300 \text{ Torr O}_2$  V45(3)

$\square n_1, \blacksquare n_2$

$20 \text{ Torr}$  V46(4)

$\times n_1, \times n_2$

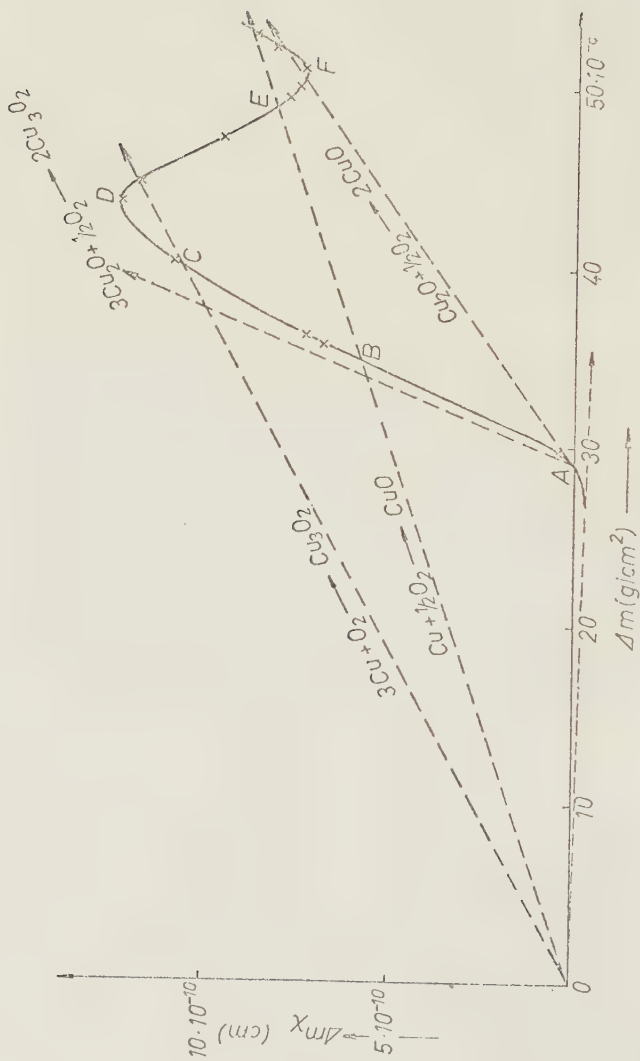


Abb. 5.29 V<sub>H7</sub>, Oxidation eines 3000 Å dicken Kupferfilmes bei 190°C und 50 Torr O<sub>2</sub>

Verschiebt man die  $(m\chi)(m)$ -Kurve insgesamt um  $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$  nach positiven Werten auf der Abszisse, dann entspricht die Sauerstoffaufnahme von  $32 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$  bis zum Punkt A der Kurve einer 95%igen Oxydation von Cu zu  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Der gesamte Film wird also erst zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  oxydiert, ehe die Bildung des Defektoxydes einsetzt.

In Abbildung 5.30 schließlich sind auf der  $m(t)$ -Kurve dieses Versuches die entsprechenden Punkte A bis F aus Abbildung 5.29 angegeben und die theoretischen Massenzunahmen eingezeichnet, die der Oxydation der gesamten Probe zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  entsprechen. Man sieht daraus qualitativ, daß die Oxydation von Cu zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  rasch verläuft und die von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  oder die von  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  zu  $\text{CuO}$  (nach dem Punkt D) anfangs verlangsamt sind.

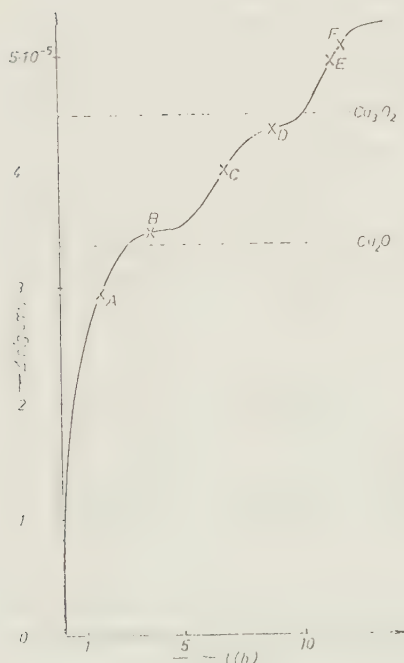


Abb. 5.30

Versuch 47

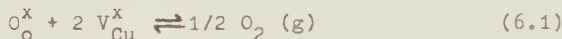
$190^\circ\text{C}/50 \text{ Torr}$

## 6. Diskussion

### 6.1 Oxidation von Cu<sub>2</sub>O

#### 6.1.1 Verdampfungsvorgänge an Cu<sub>2</sub>O

Aus der in den Versuchen 15 - 23 gemessenen mittleren Steigung  $S_{\text{Anfg}} \approx 10,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  und dem massenspektrometrischen Nachweis von Sauerstoff des Ultrahochvakuumversuchs ist die Deutung der Massenabnahme der Probe nach Gleichung (6.1) naheliegend:



Der während des Druckanstieges beim UHV-Versuch gemessene Sauerstoff kann jedoch nicht allein aus der Oberfläche des Cu<sub>2-y</sub>O -Kristalls stammen, denn nach dem Tempern des Cu<sub>2</sub>O bei 1030° C und 10<sup>-3</sup> Torr O<sub>2</sub> hat der Leerstellengehalt y einen Wert von  $\approx 3 \cdot 10^{-4}$  (nach Gl. (3.4)).

Dem entspricht eine Kationenleerstellenzahl pro cm<sup>2</sup> Oberfläche von  $2 \cdot 10^{11}$ , so daß die Probe nur zu etwa  $2,7 \cdot 10^{-12} \text{ g/cm}^2$  abnehmen könnte. Dieser Wert liegt etwa 5 Zehnerpotenzen unter dem gemessenen.

Insgesamt berechnet sich die Zahl der Leerstellen der 115 μ dicken Probe zu  $8,8 \cdot 10^{16}$ , so daß  $1,17 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$  Sauerstoff in die Gasphase desorbieren könnten. Der experimentelle Wert von  $\Delta m_{\text{O}_2} = -5,5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2$  bedeutet, daß 50 % der Leerstellen gemäß Gleichung (6.1) die Probe verlassen.

Wahrscheinlich ist jedoch die Annahme, daß die Leerstellen in Oberflächenbereichen konzentriert sind, im Höchstfalle so, daß jedes 4. Kupferatom fehlt. Dann können bei der Umwandlung einer Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> -Schicht in Cu<sub>2</sub>O nach Gleichung (6.2)  $\approx 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2$  Sauerstoff in die Gasphase wechseln:



Dann genügt eine Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> -Schicht, die sich um etwa

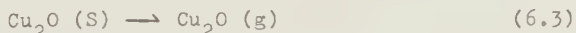
100 Atomlagen ins Innere des Kristalls erstreckt, um den experimentellen Wert der Massenabnahme zu erklären. Diese Deutung wird noch wahrscheinlicher, wenn man zusätzlich auf Grund von Facettenbildung einen Rauigkeitsfaktor der Oberfläche von 2 bis 4 in Betracht zieht (Abb.5.2).

Nach den JANAF-thermochemischen Tabellen <sup>53)</sup> beträgt der Dissoziationsdruck  $p_{O_2}$  über den reinen Phasen  $Cu_2O$  und  $CuO$   $4 \cdot 10^{-11}$  Torr bei 600 K und  $10^{-7}$  Torr bei 700 K. Der Druckanstieg des UHV-Versuches kann damit nicht erklärt werden, da hier nur eine Phase  $Cu_{2-y}O$  vorlag.

Extrapoliert man nach Gleichung (3.4) den Gleichgewichtsdruck  $p_{O_2}$  über dem  $Cu_{2-y}O$  bei tiefen Temperaturen, so erhält man bei 300° C Gleichgewichtsdrucke von  $2,5 \cdot 10^{-7}$  bis 25 Torr  $O_2$  für y-Werte von  $10^{-5}$  bis  $10^{-7}$ . Somit ist es qualitativ verständlich, daß in der  $Cu_{2-y}O$  -Probe mit  $y \approx 3 \cdot 10^{-4}$  bei Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 300° C im Ultrahochvakuum der Kupferleerstellen-gehalt in die Gasphase desorbiert.

#### 6.1.2 Versuche bis 250° C

Die Massenabnahme der Versuche 14 bis 23 bei Sauerstoffdrucken bis 100 Torr kann aus thermodynamischen Gründen nicht nach Reaktion (6.2) verlaufen. Nach den neuesten Daten <sup>54)</sup> zur Verdampfung von kompaktem  $Cu_2O$



ist  $p_{Cu_2O} \approx 10^{-20}$  Torr bei 750 K.

Ebenso können Verdampfungsvorgänge von Cu oder CuO ausgeschlossen werden.

Der Massenverlust der einzelnen Proben läßt sich weder mit den verschiedenen Herstellungs-, Temperungs- oder

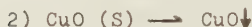
Abkühlungsbedingungen noch mit den Oxidationsbedingungen in einen Zusammenhang bringen (s. Tab. 5.I).

Daher bleibt als plausible Erklärung für den festgestellten Massenverlust unter Oxidationsbedingungen das mechanische Abspringen von CuO in feinstverteilter, mikrokristalliner Form unter dem Einfluß von mechanischen Spannungen in der Schicht.

Wenn an der Oberfläche nach



CuO gebildet wird, und nach



CuO abspringt, dann gilt für die Steigung S einer Darstellung  $-\Delta m_\lambda(-\Delta m)$ :

$$S = \frac{(2 \cdot M_2 \chi_2 - M_1 \chi_1) d \lambda_1 - M_2 \chi_2 \cdot d \lambda_2}{1/2 M_{\text{O}_2} d \lambda_1 - M_2 d \lambda_2} \quad (6.4)$$

(mit  $\lambda$  als Reaktionslaufzahl,  $dm = vM d\lambda$ ).

Für die mittlere, gemessene Anfangssteigung  $S_{\text{Anf}} = 10,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  erhält man aus Gleichung (6.4):

$$\frac{d \lambda_1}{d \lambda_2} = \frac{n_2}{r_2} \approx 14 \quad (6.5)$$

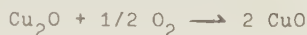
Die Massen- und Suszeptibilitätsabnahmen können also erklärt werden, wenn  $\approx 7 \%$  des gebildeten CuO mechanisch von der Oberfläche abspringt.

Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die zunächst roten, glasklaren Cu<sub>2</sub>O-Proben nach den Versuchen mit einer grauen bis goldschimmernden feinstkristallinen Schicht bedeckt waren.

Selbst nach einer Oxidationszeit von 14 Tagen bei 200° C und 70 Torr O<sub>2</sub> konnte bei einer Cu<sub>2</sub>O-Probe ein Massenverlust von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$  festgestellt werden, wobei die Probe das oben beschriebene Aussehen hatte.

### 6.1.3 Bildung von $\text{Cu}_3\text{O}_2$

Nach den  $\Delta(m\chi)(\Delta m)$  -Kurven der Abbildungen 5.6 bis 5.9 scheint die reine Bildung von CuO auf  $\text{Cu}_2\text{O}$  von Anfang an die Ausnahme zu sein. Nur die Kurven der Versuche 3, 7 und 10 verlaufen längs der theoretischen Geraden  $S_3$ , die der Reaktion



entspricht.

Das  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausgangsmaterial dieser Versuche sollte besonders reich an Kupferleerstellen gewesen sein. Es waren nämlich die einzigen Proben, die nach der Oxidation bei 950 bis 1000° C nicht vakuumgetempert, sondern im Vakuum bei  $10^{-4}$  Torr außerhalb des Röhrenofens schnell abgekühlt wurden.

Eine große Leerstellenkonzentration im Ausgangsmaterial  $\text{Cu}_2\text{O}$  scheint daher bei der anschließenden Oxidation ein Grund für die bevorzugte Bildung von CuO gegenüber  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  zu sein.

Liegt auf dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine geschlossene Deckschicht CuO vor, so kann die weitere Oxidation des  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach den Gleichungen (4.10) und (4.11) analog der Abb. 4.1 nur erfolgen, wenn Kupferzwischengitterteilchen und/oder Kupferleerstellen durch die CuO-Schicht diffundieren.

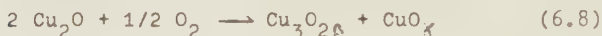
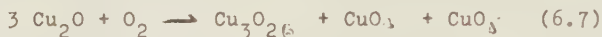
Bei einer Sauerstoffaufnahme der Probe von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2$  hat die Deckschicht  $d_2$  bereits eine Dicke von 50 Å (nach Gleichung (6.6)).

$$\frac{1}{S_2} \cdot \frac{4 M_2}{M_{\text{O}_2}} \Delta m_{\text{O}_2} = d_2 \quad (6.6)$$

Massenzunahmen  $\Delta m_{\text{O}_2}$  dieser Größe sind nach Abbildung 5.3 innerhalb weniger Minuten bis einer Stunde (Versuch 2)

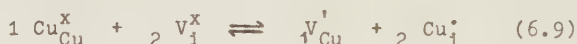
erreicht, so daß das Modell einer geschlossenen Deckschicht analog der Abbildung 4.1 zunächst benützt werden soll.

Den Anfangssteigungen  $\Delta(m\gamma)/\Delta m$  der Versuche 1 und 2 in Abbildung 5.6 entsprechen die Bruttoreaktionen:



Formuliert man den Diffusionsvorgang durch CuO mit Zwischengitterteilchen  $\text{Cu}_1$  und Elektronen, so lassen sich die Reaktionen (6.7) und (6.8) bei einer geschlossenen Deckschicht durch folgendes Schema erklären.

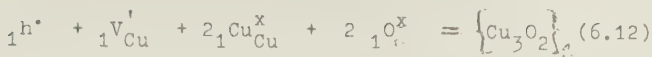
An der inneren Phasengrenze kann ein reguläres Kupferatom des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitters auf einen leeren Zwischengitterplatz im CuO wechseln:



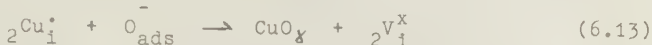
Der relativ zum  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter formal negativ geladenen Störstelle  $1 \text{ V}_{\text{Cu}}'$  muß man aus Gründen der Elektroneutralität in einem nicht zu kleinen Volumen ein Defektelektron zuordnen, wobei nach Gleichung (6.10) eine ungeladene Leerstelle  $1 \text{ V}_{\text{Cu}}^x$  einer Assoziation zweier Störstellen entspricht:



Eine Kombination aus Defektelektron  $1 \text{ h}^*$  am Ort eines Kupferplatzes im  $\text{Cu}_2\text{O}$  und einer Leerstelle  $1 \text{ V}_{\text{Cu}}'$  kann je nach ihrer Konzentration als einzelnes CuO- oder  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Störstellenmolekül im  $\text{Cu}_2\text{O}$  aufgefaßt werden:



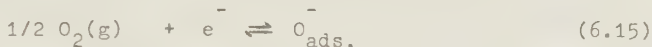
Die Zwischengitterteilchen  $2Cu_1^{\bullet}$  diffundieren zur Phasengrenze  $\chi$  und bilden dort  $CuO_{\chi}$ :



Die Defektelektronenkonzentration im  $Cu_2O$  ist durch das Gleichgewicht (6.14) gegeben.

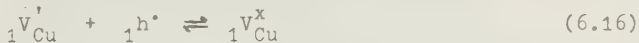


Bei der Chemisorption des Sauerstoffs an der Phasengrenze  $\chi$  werden Elektronen aus dem  $Cu_2O$  durch das relativ gut leitende  $CuO$  fließen:

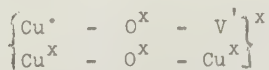


Durch Addition der Gleichungen (6.9), (6.13), (6.14), (6.15) und (6.12) erhält man die Bildungsreaktion (6.8), durch Addition von (6.9), (6.13), (6.14), (6.15) und (6.11) und (6.12) die Bildungsreaktion (6.7).

Die Bildung von  $Cu_3O_2$  an der Phasengrenze  $\beta$  nach (6.7) oder (6.8) bedeutet demnach nur, daß eine Kationenleerstelle im  $Cu_2O$



und ein Sauerstoff auf seinem Gitterplatz  $O_c^x$  mit einer weiteren  $Cu_2O$ -Einheit den geordneten Komplex



bilden soll, wobei die Bildung von  $CuO_{\beta}$  nach (6.11) gehemmt sein muß.

Um (6.7) oder (6.8) zu erklären, ist es gleichgültig, ob  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  an der inneren Phasengrenze  $\beta$  nebeneinander oder übereinander gebildet werden. In jedem Fall entspricht der Sauerstoffaufnahme  $\text{d}n_{\text{O}_2}$  an der Phasengrenze  $\gamma$  dem außen gebildeten  $\text{CuO}$   $\gamma$ :

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = 2 \dot{n}_2 \gamma \quad (6.17)$$

Die Anfangssteigung des Versuches 5 (in Abbildung 5.6) entspricht annähernd der Reaktion (6.18):



Das heißt,  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  wird direkt auf dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  ohne  $\text{CuO}$  gebildet.

Die große Steigung am Anfang dieser Versuche (besonders V 1 und V 5 in Abbildung 5.6) nimmt wieder ab, bis die  $\Delta m \chi(\Delta m)$ -Kurve die Gerade, die der  $\text{CuO}$ -Bildung entspricht, berührt. Zu diesem Zeitpunkt besteht die gesamte Deckschicht nur aus  $\text{CuO}$ . Den Abbau der  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Phase, der mit einer negativen Suszeptibilitätsänderung verbunden ist, kann man in analoger Weise formulieren.

Jedoch kann das zweite Ansteigen der Kurve nach dem Minimum auf der Geraden  $S_3$  mit einer Steigung, die wieder annähernd der reinen  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Bildung entspricht, beim Vorliegen einer reinen  $\text{CuO}$ -Deckschicht mit den Modellen übereinanderliegender Schichten nicht mehr erklärt werden.

Beim Verschwinden der  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Schicht, wobei sich das gestörte Cupritgitter in das  $\text{CuO}$ -Gitter umwandelt, treten starke mechanische Spannungen auf, so daß man nicht mehr von einer völlig geschlossenen, poren- und rissfreien Deckschicht ausgehen kann.

Abbildungen 6.1 und 6.2 - Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop - zeigen die Bruckfläche bzw. die Oberfläche der Probe V 2 nach ca. 40 h Oxidationsdauer.

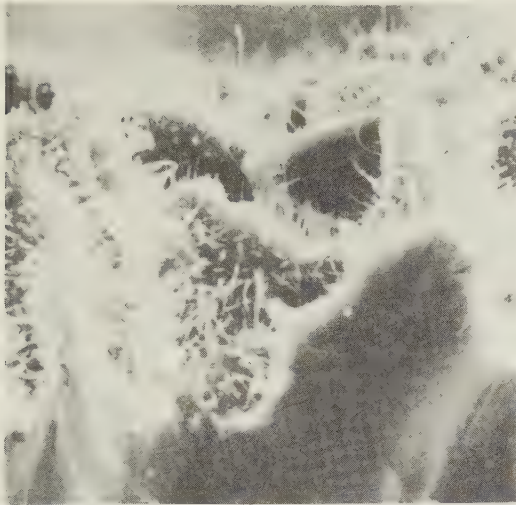


Abb. 6.1 Deckschicht auf  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei Versuch 2.  $V = 6000$   
nach einer Oxidation bei  $300^\circ \text{C}$  und 50 Torr  $\text{O}_2$

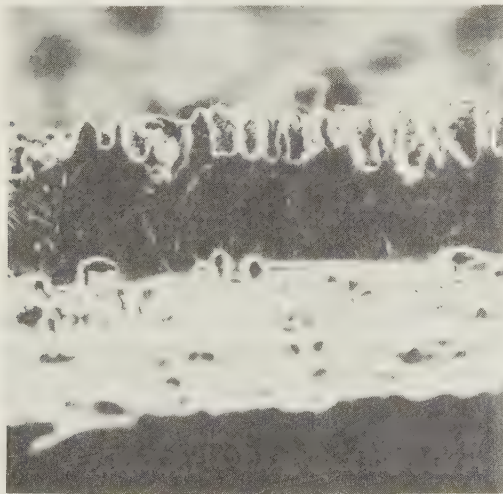


Abb. 6.2 Bruchfläche der Probe V 2.  $V = 4000$

Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, daß ein Schichtenmodell mit planparallelen, übereinanderliegenden Oxiden nicht vorliegt. Ebenso würde eine Schichtdickenberechnung nach Gleichung (6.6) zu kleine Werte liefern, da die zerklüftete, mit Whiskern besetzte Oberfläche nicht der geometrischen Oberfläche entspricht.

Sind die Versuche bei Temperaturen bis  $325^{\circ}\text{C}$  dadurch gekennzeichnet, daß die Defektoxidphase wiederholt auf- und abgebaut wird (Abbildung 5.6), so verlaufen die Versuche bei Temperaturen über  $350^{\circ}\text{C}$  insofern regelmäßiger, als die Defektoxidphase nur einmal gebildet wird (Abbildung 5.7). Die  $(m\lambda)(m)$ -Kurve nähert sich dann entweder asymptotisch der Geraden  $S_5$ , oder die Kurve verläuft parallel zur Geraden  $S_5$ , was auf eine stationäre  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Phase schließen läßt.

Bei den Versuchen 8, 9, 11, 12, 13 und 14 ( $T > 350^{\circ}\text{C}$ ) verläuft die Bildung und der Abbau der Defektoxidphase nur über ein sehr flaches Maximum (Abbildung 5.7 bis 5.9). Hier liegen die Schichtdicken oder Sauerstoffaufnahmen der Proben auch um einen Faktor 10 bis 100 höher als bei den Versuchen 1 bis 7 ( $T < 350^{\circ}\text{C}$ ), so daß es hier auch eher möglich scheint, die Kinetik durch ein Modell mit übereinanderliegenden Schichten zu beschreiben. Die Massenzunahmen dieser Versuche lassen sich dann auch durch Potenzgesetze mit Exponenten  $n$  zwischen 2 und 3 darstellen.

Abschließend soll festgestellt werden:

Aus den Massenänderungen  $\Delta m(t)$  allein ist es nicht möglich, Schlüsse auf die Bildung der Defektoxidphase zu ziehen.

Betrachtet man ein maximal fehlgeordnetes  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$ , mit  $y = 0,5$ , als geordnete Phase  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ , dann kann die Menge dieses Defektoxides nur mit der Genauigkeit angegeben werden, mit der die Suszeptibilität des  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  bekannt

ist. Bei der Auswertung der magnetischen Messungen wurde konstant der Wert  $\chi_x = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  benützt <sup>5)</sup>. Aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten von Kupfer - II - Salzen oder CuO kann man schließen, daß die berechneten Molzahlen für Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in der Schicht bei höheren Temperaturen mit einem Fehler von mindestens 5 % behaftet sind.

Die Versuche zeigen, daß die metastabile Phase Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> auch bei Temperaturen oberhalb von 350° C, also außerhalb des von A.W. CZANDERNA angegebenen Existenzgebietes, auftritt.

## 6.2 Diskussion der einfachen Zeitgesetze und Reaktionsmechanismen.

Aus den Versuchen zur Oxidation von 870 Å dicken Kupferschichten von M.G. HAPASE <sup>7)</sup> geht hervor, daß sich die Massenänderungen der Proben halblogarithmisch und (oder gleichzeitig) invers-logarithmisch darstellen lassen:

$$\frac{1}{\Delta m_{O_2}} \sim \lg t \quad (6.19)$$

Bei diesen Versuchen zeigten dann die halblogarithmischen Kurven  $\Delta m(\lg t)$  an den Punkten, die der Oxidation des gesamten Kupferfilmes zu Cu<sub>2</sub>O, CuO<sub>0,67</sub> oder CuO entsprachen, verschiedene Geradenanstiege. Durch Vergleich von Abbildung 5.13, der Darstellung der Molenzahl  $n_x$ , mit den halblogarithmischen Darstellungen (Abbildungen 5.10 bis 5.12) ergibt sich, daß die Übergänge verschiedener Geradenanstiege der halblogarithmischen Darstellungen dem maximalen Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Gehalt in der Schicht entsprechen.

Es zeigte sich aber bei numerischer Auswertung der Ergebnisse, daß die Geraden dieser Darstellung über den gesamten Bereich eher eine Eigenschaft dieser graphischen Auftragung sind.

Für die Versuche bei niederen Temperaturen (V 1, V 2, V 4 und V\_5), denen man nach einem Exponentialgesetz Exponenten von 1,35 bis 2,08 zuordnen kann, zeigte sich, daß die Kinetik nicht durch Addition zweier unabhängiger einfacher Zeitgesetze, z.B. einem linearen und einem parabolischen, beschrieben werden kann. Verläuft die Massenzunahme nach einem linearen und parabolischen Zeitgesetz,

$$m = k_1 t + \sqrt{k_2 t} \quad (6.20)$$

dann kann man nach einer Methode von D.I. LAINER <sup>55)</sup> durch graphische Auftragung von  $m/\sqrt{t}$  (t) oder  $\frac{m}{t} (\frac{1}{\sqrt{t}})$  aus dem Geradenanstieg und -abschnitt die Konstanten von (6.20) ermitteln, falls die Meßwerte sich so als Gerade darstellen lassen.

Bei den Versuchen, bei denen die Defektoxidphase wiederholt auf- und abgebaut wird (Abbildung 5.6), findet man nach diesem graphischen Verfahren für das Anfangswachstum kein einfaches Zeitgesetz oder irgendeine Zweierkombination.

Ebenso lassen sich die Versuche bis 350° C nicht durch ein Zeitgesetz der Form (6.21) darstellen:

$$m \sim \lg (\sqrt{t} + k) \quad (6.21)$$

Eine Beziehung (6.21) sollte nach U.R. EVANS <sup>56)</sup> dann gelten, wenn der Einfluß von Hohlräumen an einer Phasengrenze, oder die Inselbildung eines neuen Oxides in der Schicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Einfacher und exakt läßt sich die Kinetik des Versuchs 3, wobei nur CuO gebildet wurde, beschreiben. Danach verläuft die Oxidation in den ersten drei Stunden nach einem linearparabolischen Zeitverhalten, danach parabolisch.

Die Versuche ab 400° C sind sämtlich durch den Übergang von kubischem zu parabolischem Verhalten gekennzeichnet.

Es ist unwahrscheinlich, daß die Interpretation des kubischen Zeitgesetzes von K. HAUFFE hier zutrifft (s. Abschnitt 2.2). Es ist nicht nötig, große elektrische Flächenladungen an den Phasengrenzen  $\gamma$  und  $\beta$  für das kubische Wachstum verantwortlich zu machen. Wenn im Ausgangsmaterial  $\text{Cu}_2\text{O}$  ein Konzentrationsgradient an Cu-Leerstellen und Defektelektronen vorliegt, so ist selbst beim Vorliegen sehr großer CuO-Schichten mit parabolischen bis kubischen Zeitverhalten zu rechnen. Ein Konzentrationsgradient der Kupferleerstellen im Ausgangsmaterial  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$  liegt jedoch nach einer Überschlagsrechnung sicher vor.

Die Kupferleerstellen sind nach der Darstellung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  und nach dem Tempern (z.B. bei  $100^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr) homogen über die Probe verteilt. Das Abschrecken der Probe auf Raumtemperatur muß jedoch, soll diese homogene Verteilung der Leerstellen erhalten bleiben, sehr schnell erfolgen.

Nach einer Näherungslösung des 2. Fickschen Gesetzes <sup>52)</sup> können 50 % aller Leerstellen aus einer Probe der Dicke  $L$  in der Zeit  $t$  herausdiffundieren (gemäß Gleichung (6.1)), wenn folgende Ungleichung (6.22) erfüllt ist:

$$\frac{D_V \cdot t}{(L/2)^2} > 0,1 \quad (6.22)$$

Mit  $D_{\text{VCu}}(1000^\circ\text{C}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $D_{\text{VCu}}(900^\circ\text{C}) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  <sup>47)</sup> und  $L = 50 \mu$  ist (6.22) mit  $t \approx 0,2 \text{ sec}$  erfüllt, so daß aus der bei hoher Temperatur getemperten Probe mit anfangs homogener Leerstellenverteilung selbst beim schnellen Abkühlen eine Probe mit einem Konzentrationsgradienten an Leerstellen entstehen kann.

Falls bei sehr großen Schichtdicken CuO, wenn an der inneren und äußeren Phasengrenze nur CuO gebildet wird, die Konzentration der Leerstellen  $1\text{Cu}_{\text{Cu}}^x$  an der Phasengrenze  $\beta \sim \frac{1}{L}$  ist, dann folgt daraus ein kubisches Zeitgesetz.

Versuche bei tiefen Temperaturen bis  $350^{\circ}\text{C}$  können trotz Bildung und Abbau der Defektoxydphase nicht allein mit diesem Modell erklärt werden, da hier Phasengrenzreaktionen, Korngrenzen statt Volumendiffusion und mechanische Einflüsse eine wesentliche Rolle spielen.

### 5.3 Oxidation von Kupfer

Während die beiden Meßgrößen  $\Delta(m\chi)$  und  $\Delta m_{O_2}$  ausreichen, um bei der Oxidation von reinem  $Cu_2O$  als Ausgangsmaterial neben  $CuO$  die Defektoxiidphase quantitativ nachzuweisen, so ist dieser Nachweis quantitativ nicht mehr möglich, wenn Kupfer das Ausgangsmaterial der Oxidation ist.

Im  $\Delta(m\chi) - \Delta m$  - Koordinatensystem kann die Zusammensetzung der Oxide  $Cu_2O$  und  $CuO$  auf Kupfer berechnet werden, indem man jeden Punkt auf der  $(m\chi)(m)$ -Kurve formal durch Vektoren konstruiert, die jeweils parallel den Geraden  $S_4$  oder  $S_5$  sind. Die Projektionen dieser Vektoren auf die Abszisse sind dann die den vorliegenden Oxiden entsprechenden Sauerstoffaufnahmen.

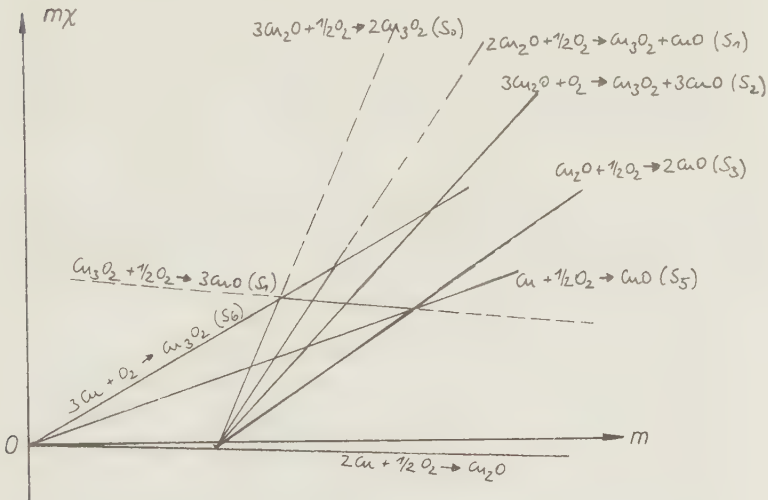


Abb. 6.3 Theoretische Steigungen mit den entsprechenden Bildungsreaktionen

Dieses Verfahren ist möglich und eindeutig, solange ein  $(m\chi)(m)$ -Kurvenstück unterhalb oder auf der Geraden  $S_5$  durch den Nullpunkt liegt, und solange die Kurve keine größere Steigung als die Gerade  $S_5$  besitzt. In Abbildung 6.3 sind die Steigungen mit ihren jeweiligen Bildungsreaktionen gezeichnet. Hat eine  $(m\chi)(m)$ -Kurve unterhalb der Geraden  $S_5$  eine Steigung größer als  $S_5$  aber kleiner oder gleich  $S_3$ , dann ist die Berechnung der Oxidzusammensetzung mit Vektoren parallel zu  $S_4$  und  $S_5$  zwar möglich, aber nicht eindeutig. Ein solches Kurvenstück läßt sich ebenso durch Addition eines Vektors parallel zu  $S_4$  und irgendeines Vektors parallel zu  $S_1$ ,  $S_2$  oder  $S_3$  beschreiben. In der Oxidschicht können dann  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  vorliegen.

Liegt die  $(m\chi)(m)$ -Kurve unterhalb der Geraden  $S_5$ , so ist erst bei einem Kurvenanstieg  $> S_3$  ein Hinweis auf die Defektoxidphase möglich. Liegt die  $(m\chi)(m)$ -Kurve oberhalb der Geraden  $S_5$ , so ist die Beschreibung der Oxidzusammensetzung nur mit einer Oxidphase möglich, die eine größere Suszeptibilität hat als  $\text{CuO}$ .

Aus den angeführten Messungen in Abschnitt 5.4 sind allein die Versuche 29, 30, 36 und 47 (die Oxidation eines 3000 Å dicken Kupferfilmes) geeignet, nach den oben genannten Kriterien das Defektoxid zu identifizieren.

Ebenso wie aus den positiven Kurvenanstiegen  $S = \Delta(m\chi)/\Delta m$  Schlüsse auf die Anwesenheit der Defektoxidphase gezogen werden können, ergeben sich aus den negativen Anstiegen  $S = -\Delta(m\chi)/\Delta m$  Hinweise auf die Phase  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ , wenn Kurvenstücke einen negativeren Anstieg als  $S_4$  haben.

Dann kann  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  abgebaut werden, denn die Oxidation von  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  zu 3  $\text{CuO}$  hat eine Suszeptibilitätsänderung in diamagnetischer Richtung, die um etwa eine Zehnerpotenz größer ist als es der Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus  $\text{Cu}$  entspricht.

Die Oxidationskurven der Versuche 37 (bei  $360^{\circ}\text{C}$  und 50 Torr  $\text{O}_2$ , Abbildung 5.24 und 5.25) und 35 (bei  $300^{\circ}\text{C}$  und 100 Torr, Abbildung 5.20) sind dafür Beispiele. Aus Abbildung 5.25 (V 37) geht hervor, daß die Oxidzusammensetzung in den ersten 19 h allein mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  beschrieben werden kann. Der maximale Kurvenanstieg ist wenig größer als  $S_5$ , und die gesamte  $(m\chi)(m)$ -Kurve liegt unterhalb der Geraden  $S_5$ . Der starke Suszeptibilitätsabfall nach 19 h Oxidationszeit, der ca. 7 h dauert, zeigt jedoch, daß (an der inneren Phasengrenze  $\beta$ ) ein paramagnetischeres Oxid als  $\text{CuO}$  abgebaut wird. Daß das Maximum und Minimum der  $(m\chi)(m)$ -Kurve tatsächlich von der Suszeptibilitätsänderung herrührt und nicht von einer un-  
steten Massenänderung, zeigt Abbildung 5.24, der gleichzeitigen Darstellung von  $(m\chi)(t)$  und  $m(t)$  dieses Versuches.

Aus den Messungen des Abschnitts 5.4 geht insgesamt hervor, daß die von J. HELLER beschriebenen Einflüsse der Vorbehandlung der Kupferproben auch bei tieferen Temperaturen gültig sind. So bewirkt eine lange Vakuumtemperung des Kupferbleches die Bildung des  $\text{CuO}$  erst bei größeren Schichtdicken  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Die Oxidation bei Temperaturen unter  $360^{\circ}\text{C}$  ist jedoch im wesentlichen durch starke mechanische Spannungen in der Schicht bestimmt, so daß sich nach langen Oxidationszeiten oft Risse- und Porenbildung bemerkbar machen (Abbildung 5.23), wobei die Oxidschicht in vielen Fällen nicht haftend ist.

Anhand des Schichtenmodells



soll deshalb die Gültigkeit des stationären, parabolischen Wachstums kurz diskutiert werden. Aus Gründen der Einfachheit werden nur effektiv ungeladene Ströme durch die Schicht betrachtet.

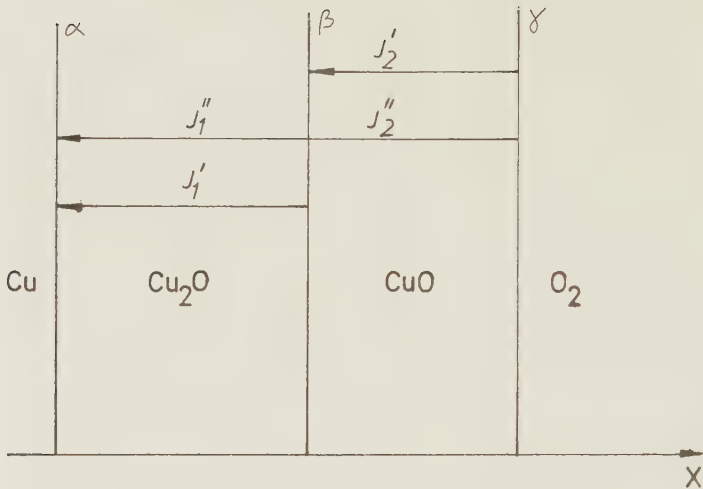


Abb. 6.4 Leerstellenströme durch die Oxidschicht

An der Phasengrenze  $\gamma$  (Abbildung 6.4) werden Kupferleerstellen erzeugt:

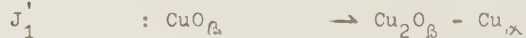
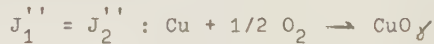


Der Strom  $J_2$  dieser Leerstellen durch  $\text{CuO}$  kann entweder bis zur Phasengrenze  $\beta$  oder  $\gamma$  fließen.

$J_2'$  und  $J_2''$  entsprechen den Reaktionen:



Der Strom  $J_1$  der Leerstellen  ${}_1\text{V}_{\text{Gu}}^{\text{x}}$  durch  $\text{Cu}_2\text{O}$  setzt sich zusammen aus  $J_1''$  und  $J_1'$  und entspricht den folgenden Reaktionen:



Faßt man die Kombination der Ströme  $J_2 = J_2' + J_2'' = J_2' + J_1''$  und  $J_1 = J_1' + J_1'' = J_1' + J_2''$  als Grenzfälle auf, so ergibt sich mit  $J_2 = \dot{n}_{2\gamma}$ , und  $\dot{n}_{2\delta} + \dot{n}_{2\beta} = \dot{n}_2$  für beide Fälle das Bildungsverhältnis:

$$\frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1} = \frac{2 J_2/J_1 - 1}{1 - J_2/J_1} \quad (6.24)$$

Sind die Ströme  $J_2$  und  $J_1$  durch das 1. Ficksche Gesetz gegeben:

$$\begin{aligned} |J_2| &= -D_{2V} \frac{2C_\gamma - 2C_\beta}{L_2} \\ |J_1| &= -D_{1V} \frac{1C_\beta - 1C_\alpha}{L_1} \end{aligned} \quad (6.25)$$

(wobei die Konzentrationen die Leerstellenkonzentrationen an den jeweiligen Phasengrenzen bedeuten).

So erhält man mit  $L_1 = n_1 \frac{1}{M_1 Q_1 F}$  und  $1C_\alpha = 0$  nur dann

ein stationäres Wachstum der beiden Schichten:

$$\frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1} = \frac{2 - C_\gamma n_2/n_1}{C_\gamma n_2/n_1 - 1} \quad (6.26)$$

mit 
$$= \frac{(2C_\gamma - 2C_\beta)}{1C_\beta} \frac{M_1 Q_1 D_{2V}}{M_2 Q_2 D_{1V}}$$

wenn eine Konstante ist, d.h. wenn die Gleichgewichte der Phasengrenzkonzentrationen eingestellt sind.

An der Phasengrenze  $\beta$  gelten ebenso wie bei der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  die Leerstellengleichgewichte der Gleichungen (6.9) bis (6.16).

Diese Gleichgewichte sind bei den vorgestellten Oxidationsversuchen aber selbst bei großen Schichtdicken  $d > 3500 \text{ \AA}$  nicht eingestellt, wie aus den großen Suszeptibilitätsabnahmen der Versuche 29, 30, 37 und 47 geschlossen werden kann.

Es wurde nicht versucht, die Oxidationskinetik insgesamt als  $L = L(t)$  darzustellen, da die Massenaufnahme  $\Delta m_{O_2}$  nur die Schichtdickenänderung an der Phasengrenzfläche beschreibt und  $L(t)$  eindeutig nur für den Gleichgewichtsfall berechnet werden kann.

Ob das Defektoxid  $\text{CuO}_{0,67}$  metastabil tatsächlich als geordnete Phase  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  vorliegt, kann aus den Messungen nicht geschlossen werden.

## 7. Apparatur

### 7.1 Meßmethode

Eine Balken- und Torsionswaage wurden so kombiniert, daß der Waagebalken durch Gewichtsänderungen in vertikaler Richtung und durch Änderung der magnetischen Kraft in horizontaler Richtung ausgelenkt wird. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität geschah dabei nach einer kombinierten Gouy-Faraday-Methode.

Das Prinzip der Messung ist eine Nullmethode, wobei durch zwei Regelkreise die horizontale und vertikale Bewegung des Waagebalkens rückgängig gemacht wird.

Die Steuergrößen der Regelung sind den zu messenden Größen direkt proportional, sodaß Massen- und Suszeptibilitätsänderungen gleichzeitig und unabhängig voneinander als Funktion der Zeit geschrieben werden können.

### 7.2 Waage und Waagebalken

Die Anordnung des Waagebalkens zeigt schematisch Abbildung 7.1.

Ein Rahmen aus Aluminium A trägt zwei muldenförmige Quarzklötzchen, deren Vertiefungen mit zwei Saphirspitzen das für die Vertikalbewegung verantwortliche Lager der Balkenwaage bildeten. Der Aluminiumrahmen ist nach oben und unten an einem Quarztorsionsfaden Q von je 60 cm Länge aufgehängt, sodaß das System sich in zwei Ebenen bewegen kann. Der Torsionsfaden mit einem Durchmesser kleiner als 0,1 mm hatte die Aufgabe die Drehachse des Systems konstant zu halten. Die Rückstellkräfte des Fadens lagen unter den zu messenden Kräften.

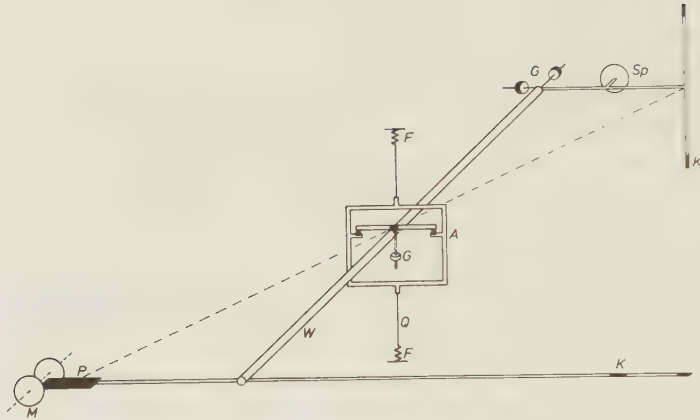


Abb. 7.1 Anordnung des Waagebalkens - schematisch.

P = Probe, M = Meßmagnet, F = gefederte Aufhängung des Torsionsfadens, A = Aluminiumrahmen, G = Tariergewichte, Sp = Spiegel, K = Kompensationsmagnete.

Um die Erschütterungen von außen auf den Waagebalken W zu dämpfen und um eine geringe Bewegung um ca. 2 mm des Waagebalkens nach oben bei der Arretierung zu ermöglichen, wurden die Quarzfäden zwischen zwei Spiralfedern F aufgehängt, deren Federkräfte dem Gesamtgewicht des Waagebalkens von ca. 10 g angepaßt waren.

Der Waagebalken selbst besteht aus einem dünnwandigen Glasrohr, an dessen Lastseite senkrecht dazu der Probenarm aus Quarz mit der Probe P und ein Ausleger aus Glas für zwei Kompensationsmagnete K montiert sind. Auf der Taraseite befindet sich ein Seitenarm aus Aluminium-Gewinde-Stab, an dem wiederum senkrecht dazu zwei Glas-

stäbchen mit Kompensationsmagneten sowie ein Spiegel und zwei Drehgewichte montiert sind.

Die Ausleger sind mit dem Waagebalken durch Schraub- und Steckkupplungen aus Al verbunden. Diese Verbindungen waren durchbohrt, sodaß zwischen dem Inneren und Äußeren des Glasrohres keine Druckunterschiede auftreten konnten. Der vordere Teil des Probenarmes - die Probenhalterung - kann durch eine zusätzliche Quarzrohrsteckverbindung leicht ausgewechselt werden.

Durch die beiden Drehgewichte G an der Taraseite konnte die Waage ins grobe Gleichgewicht gebracht werden, während das Drehgewicht in der Torsionsachse die Lage des Schwerpunktes und damit die Labilität des Systems beeinflusste.

Die Kompensationsmagnete, rundgeschliffene 4 - 5 mm lange Permanentmagnete von etwa 2 mm Durchmesser, waren genau in der Längsrichtung magnetisiert. Ihre Feldstärke an den Stirnflächen betrug ca. 500 - 600 Gauß. Diese kleinen Magnete steckten in den zu Röhrchen ausgezogenen Glasstäben der Seitenarme.

#### 7.2.1 Rezipient

Damit die Oxidationsversuche bei verschiedenen Gasen und Drucken durchgeführt werden konnten, befand sich das ganze beschriebene bewegliche System in einem Gehäuse aus nichtmagnetischem V4A-Stahl. Auf dem Rezipienten waren Rohransätze aus Edelstahl mit Kleinflanschen für die Torsionsfäden und die Seitenarme mit den Kompensationsmagneten angeschweißt. An den Enden der beiden langen Rohre für die Torsionsfäden befand sich unten ein verschiebbarer Blindflansch, womit die Drehachse festgelegt werden konnte, und oben zusätzlich ein in der Länge

verstellbarer Federungskörper mit verschiebbaren Blindflansch, womit die Fadenspannung und Drehachse eingestellt wurden. Die Blindflansche und der Federungskörper wurden so montiert, daß die Fadenachse genau senkrecht stand und die Seitenarme des Waagebalkens bei entarretierter Waage in die Mitte der jeweiligen Rohransätze ragten.

An der Vorderseite des Rezipienten war eine Nut für eine Rundschnurdichtung eingefräst, sodaß über die Probe der Ofen (Abb. 7.3) oder Schutzrohre mit einem Überwurfflansch montiert werden konnten.

Die Seitenarme mit den Magneten  $K_2$ ,  $K_3$  und  $K_4$  ragten noch aus den angeschweißten Rohransätzen heraus in nutförmig ausgedrehte Endflansche aus Messing. Über diese Flansche außerhalb des Rezipienten waren mit justierbaren am Gehäuse verbundenen Halterungen die Kompensationsspulen S montiert, mit denen der Waagebalken schließlich bewegt werden konnte.

Zwei große Flansche an den Stirnseiten des Gehäuses, wobei einer als Fensterflansch gefertigt war, sorgten für die Zugänglichkeit der Waage.

An der Oberseite des Rezipienten waren ein Pirani-Vakuummeter und ein Ionisationsmanometer angeflanscht. An der Rückseite bildete ein NW-32-Rohransatz den Anschluß an das Vakuum- und Gaszufuhrsystem.

Sämtliche Flansche am Gehäuse waren genormte Kleinflansche NW 10 oder NW 32 mit Viton-Rundschnurdichtungen.

Mit einer Drehdurchführung an der Rückseite des Rezipienten wurde die Arretierung der Waage betätigt.

Dabei hoben an drei Punkten Stempel den Waagebalken um ca. 3 mm und drückten ihn an gefederte Gegenstempel, die innerhalb des Rezipienten montiert waren.



Abb. 7.2 a Gesamtansicht der Apparatur  
bei abgebauten Abschirm-  
und Verkleidungsblechen



Abb. 7.2 b Blick in das Waagegehäuse

### 7.2.2 Ofen und Kühlung

Zwischen die Polschuhe des Meßmagneten konnte über die Probe und den Probenarm auf Schienen ein Ofen mit Wasserkühler gefahren werden (Abb. 7.3.).

Der Ofen bestand aus einem Quarzrohr, in dessen Außenwand ein Gewinde eingeschnitten war. In diesen Rillen lag der Heizdraht. Darum befand sich ein weiteres Quarzschutzrohr (Q), das mit einer Lage Asbestpapier gerade in ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzrohr paßte. Dieses Rohr (Al) wiederum war von einem Wasserkühler umgeben, der gerade zwischen die Polschuhe (M) bei einem Polschuhabstand von 35 mm, paßte.

Das Quarzrohrende des Ofens war an der dem Rezipienten zugewandten Seite plangeschliffen und als Flachflansch (F) gefertigt, sodaß der Ofen mit einem Überwurfflansch am Gehäuse befestigt werden konnte.

Am anderen Ende des Ofens konnte mit einer Normschliffverbindung ein Glaszylinder als Ausgleichsgefäß (A) mit Sichtfenster (S) montiert werden. Mit diesem Zylinder, der in Abbildung 7.3 b von vorne gesehen gestrichelt gezeichnet ist, wurde die unsymmetrische Volumenverteilung um den Ofen verbessert und störende Gasströmungen während einer Messung vermindert.

Der Kühlwasserkreislauf war auf  $22,5^\circ\text{C}$  thermostatiert.

Ein mit operativen Verstärkern gebauter Regler mit einem Pt - PtRh - Thermoelement als Meßfühler steuerte die Ofentemperatur, wobei je nach Gasart- und Druck durch verschiedene Vollast/Teillast-Verhältnisse die Regelung optimiert werden konnte, sodaß der maximale Temperaturunterschied während des Betriebes etwa  $3^\circ\text{C}$  betrug. Die Temperaturdifferenz im Ofen über die Länge der Probe von 45 mm war besser als  $5^\circ\text{C}$ . Da die im Ofen nahe der Wand gemessene Temperatur nicht exakt der Temperatur

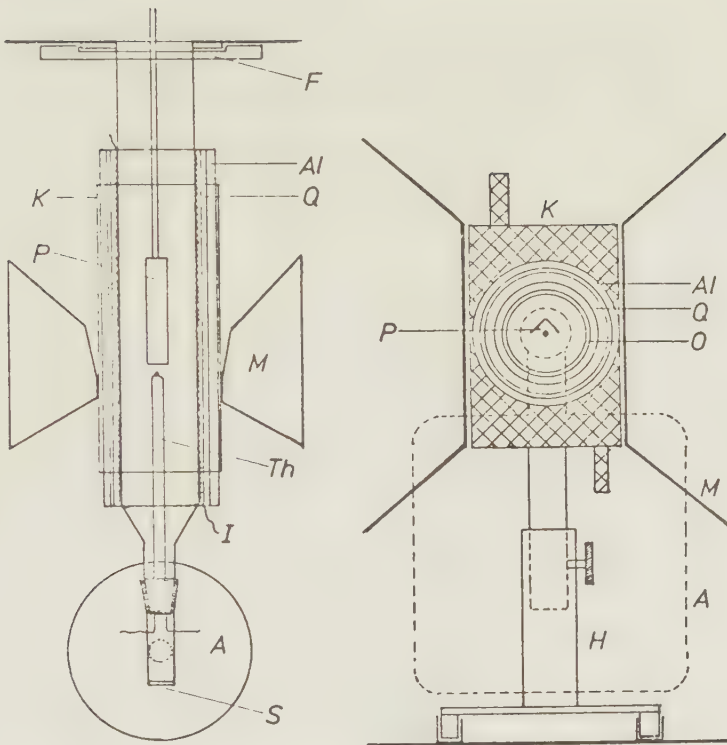


Abb. 7.3 a und b. Ofen und Kühler von oben und von hinten gesehen

O = Ofen, K = Kühler, M = Polschuhe, P = Probe,  
Al=  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schutzrohr, Q = Quarzrohr, I = Heizwicklung,  
Th= Thermoelement, A = Glaszylinder mit Sichtfenster S,  
F = Überwurfflansch, H = auf Schienen verschiebbare  
Halterung für Ofen und Kühler.

einer oxidierenden Probe entspricht, konnte auch wegen der Wärmeleitfähigkeit der Proben diese örtliche Temperaturdifferenz im Ofen vernachlässigt werden.

Der Ofen wurde mit einem stabilisierten Gleichstrom-Netzgerät (625 W / Fa. Heinzinger) gespeist und konnte so bei Temperaturen bis  $1000^{\circ}\text{C}$  betrieben werden.

### 7.3 Meßmagnet und Feldverlauf

Für die Suszeptibilitätsmessung diente ein Elektromagnet Typ BE - 10 - B8 der Firma Bruker/Karlsruhe mit Gradientenpolschuhen BE - 10Z11ga. Für die Stromversorgung stand ein 1,2 kW stromstabilisiertes Netzgerät Typ B-MN-60/20Sig5 der Genauigkeitsklasse  $10^{-5}$  zur Verfügung.

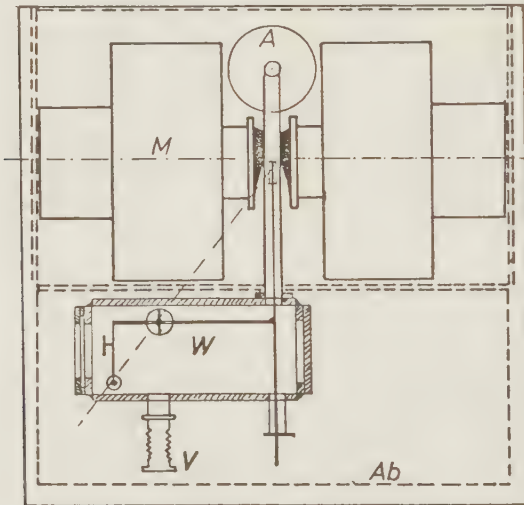


Abb. 7.4 Anordnung des Magneten und der Waage

Mit zwei Feinregelpotentiometern konnte der Feldbereich ausgewählt und mit einem Intervallpotentiometer eine definierte Feldstärke eingestellt oder mit einer Motor-Getriebe-Automatik dieser Feldbereich in 1 - 1000 min durchgeföhren werden.

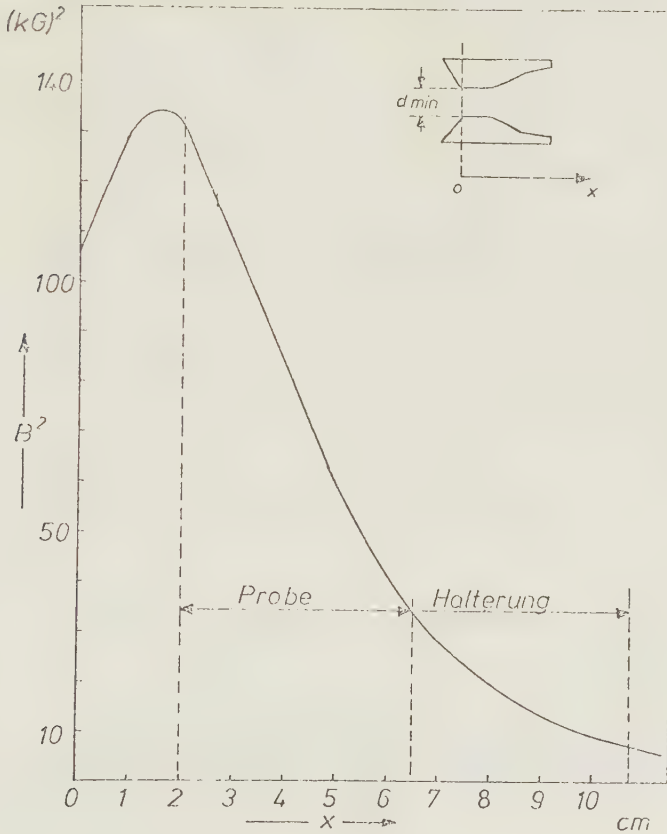


Abb. 7.5 Feldverlauf bei  $d_{min} = 35$  mm und  $i = 19,5$  A

Bei einem Polabstand von 35 min ( $d_{\min}$  in Abb. 7.5) betrug während der Messungen die maximale Feldstärke am Anfang der Probe ca. 11 KG. Bei einer Probenlänge von 45 mm war  $B_P^2$  dann 99,5 (KG)<sup>2</sup>. Der Feldstärkeverlauf  $H(x)$  längs der Probe und Halterung wurde mit einer Hallsonde gemessen, die auf einer Schiene in x-Richtung bewegt werden konnte.

Diese Probenlänge von 45 mm war nach oben hin festgelegt, wollte man nicht den Abstand Meßmagnet - Waage vergrößern. Die Mitte der Proben mußte auf der Schwerlinie (gestrichelte Linie in Abb. 7.1) liegen.

Eine Verkürzung der Proben hätte zwar ein besseres dynamisches Verhalten der Torsionsschwingung ergeben, jedoch auf Kosten der Empfindlichkeit der magnetischen Messung.

Die empfindliche Anordnung der Waage mit den vier Kompensationsmagneten mußte vom Streufeld des Meßmagneten abgeschirmt werden. Daher befand sich der Magnet in einem Kasten aus Weicheisenblech mit zum Teil doppelter Wandung (gestrichelte Linie in Abb. 7.4). Auf der Waagen-seite waren zur zusätzlichen Abschirmung um die Kompensationsspulen noch Bleche aus  $\mu$ -Metall angebracht.

#### 7.4 Vakuumsystem

Auf einem gesonderten Stahlgestell befand sich das Vakuumsystem, das mit der Waage durch einen Federungskörper NW 32 an der Rückseite des Rezipienten verbunden war (Abb. 7.6).

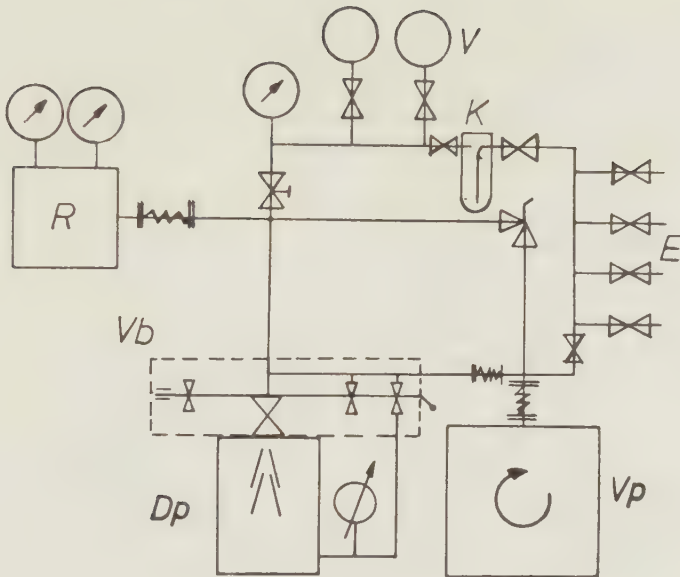


Abb. 7.6 Vakuumsystem

R = Rezipient, Dp = Diffusionspumpe,

Vp= Vorpumpe, E = Gaseinlaß,

V = Vorratsgefäße, VB = Ventilblock, handbetätigt

Eine zweistufige Öldiffusionspumpe (Leybodiff. DO 121, Firma Leybold - Heraeus) und eine Rotationspumpe (ED-150, Firma Edwards Hochvakuum) erlaubten den Rezipienten auf  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr zu evakuieren.

Zwei Gas-Vorratsbehälter V dienen dem Gaseinlaß bzw. den schnellen Wechsel Vakuum-Gasatmosphäre.

Neben der Thermotronröhre und dem Ionisationsmanometer direkt am Rezipienten, dienten eine weitere Thermotronröhre in der Vorvakuumleitung und ein Aneroid-Absolutdruckmesser (Meßbereich 0 - 800 Torr, Firma Wallace und Tiernan, USA) im Gaseinlaßteil zur Druckmessung. Die Meßgenauigkeit des Absolutdruckmessers betrug  $\pm 1$  Torr.

### 7.5 Justierung und Regelung

Die Anordnung des Waagebalkens machte es erforderlich, die Waage mit den Tariergewichten  $G_1$  und  $G_2$  um die Achsen a und b (und somit um c, senkrecht zur Schwerlinie s) ins Gleichgewicht zu bringen (Abb. 7.7).

Die Feineinstellung der Nullage um die Horizontale geschah dann mit den handbetätigten Spulen  $S_{1-4}$ . Sämtliche Spulenströme waren so gepolt, daß sie jeweils abstoßende Kräfte auf die kleinen Kompensationsmagnete ausübten. Die Grobtarierung der magnetischen Kraft und die Dämpfung der Torsionsschwingung bewirkten die Spulen  $S_8$  und  $S_9$ . Die Feintarierung die Spulen  $S_6$  und  $S_7$ . Die Ströme der Spulen  $S_{2,4,8,9}$  konnten während einer Versuchsreihe weitgehend konstant eingestellt bleiben.

Die Spulen mit je ca. 500  $\Omega$  Widerstand wurden sämtlich aus einem Gleichspannungsnetzgerät (Typ PE 4802 der Firma Philips) gespeist, dessen Spannung (hier 10 V) auf 0,1% konstant war. Die Spulenströme wurden dann mit 10-fach Präzisionswendelpotentiometern (100  $\Omega$ /5W) eingestellt.



Jede Spule wurde einzeln und nacheinander sehr sorgfältig zum Waagebalken solange justiert, wobei die Ströme aller anderen Spulen möglichst klein eingestellt waren, bis eine Änderung der Spulenströme  $x_3$ ,  $x_4$  oder  $x_6$ ,  $x_7$  nur vertikale oder horizontale Kräfte auf den Waagebalken ausübte, und somit voneinander unabhängige Gewichts- und Suszeptibilitätsmessungen möglich waren.

Dies wurde auch dadurch gewährleistet, daß 1. die Luftspaltquerschnitte der Spulen (20 - 40 mm) groß gegenüber den Stirnflächen der Kompensationsmagnete  $\emptyset = 2.5$  mm waren, und 2. sich die Kompensationsmagnete, bedingt durch die Nullmethode des Meßverfahrens, sich stets am gleichen Ort im Feld der Spulen befanden.

Mit Hilfe eines Spiegels Sp am Waagebalken und eines 2,5 m langen Lichtzeigers wurde die Nullage der Waage kontrolliert.

Ebenso justiert und gepolt wurden die beiden Spulen  $S_m$  und  $S_s$ , die der automatischen Regelung dienten.

#### 7.5.1 Die automatische Regelung

Zur kontinuierlichen und automatischen Messung von Gewicht und Suszeptibilität dienten zwei Regelkreise.

Es wurde das Regelsystem zweier Lichtmarkenfolgeschreiber (Graphispot GRVAC, Sefram, Paris) benutzt. Im normalen Betrieb eines solchen Schreibers ist ein Differenzphotowiderstand auf dem Schreibschlitten des Gerätes montiert und wird durch den Lichtzeiger eines eingebauten Spiegelgalvanometers mit Hilfe eines Servosystems so bewegt, daß der Lichtzeiger jeweils die Mitte der Photozelle trifft. Hier wurden beide Differenzphotowiderstände ausgebaut und befanden sich ortsfest montiert auf einer optischen Schiene außerhalb des Schreibers. Über einen

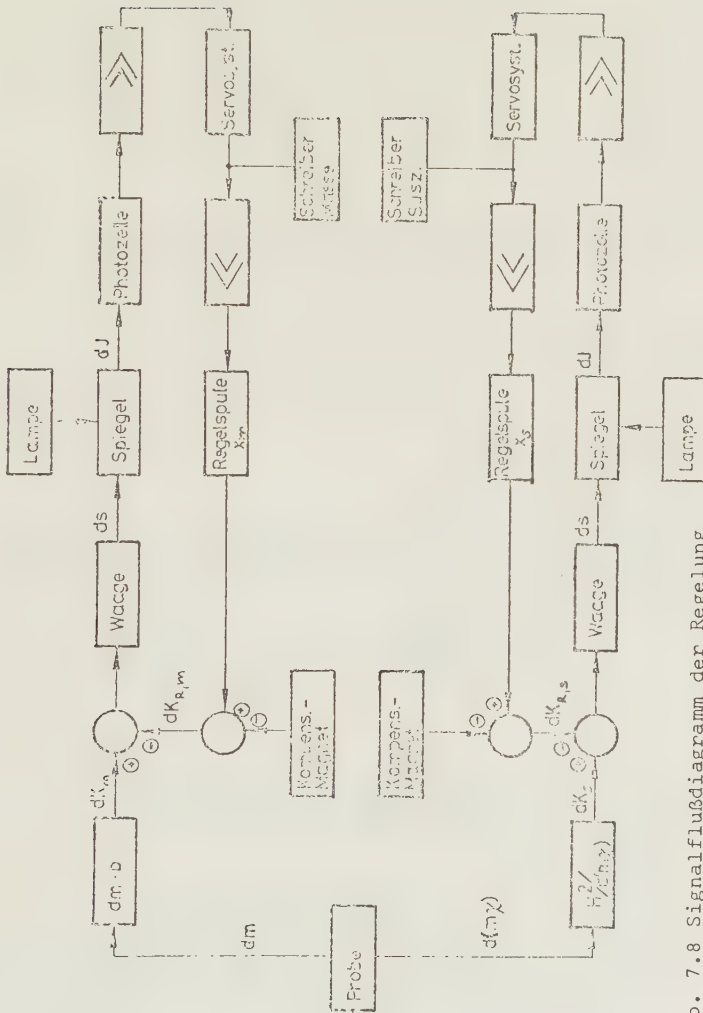


Abb. 7.8 Signalflußdiagramm der Regelung

am Waagebalken angebrachten Spiegel trifft ein 2,5 m langer L-förmiger Lichtzeiger auf die Photozellen. Gekoppelt mit dem Schreibr Schlitten ist der Schleifkontakt eines linearen 25 cm langen Präzisionspotentiometers von 22,4 k $\Omega$ , mit dem über einen Knickverstärker einer Regelspule einer Auslenkung der Waage proportionaler Gleichstrom zugeführt wird.

Die den Meßgrößen proportionalen Kompensationsströme werden so als Funktion der Zeit geschrieben.

In Abbildung 7.8 ist das Regelsystem als Signalflußdiagramm dargestellt.

## 7.6 Eichung der Waage

### 7.6.1 Magnetische Eichung

Im Magnetfeld B wirkt auf eine Probe und ihre Halterung in x-Richtung die Kraft  $\bar{K}_x$ .

$$-\bar{K}_x = + (\chi_{VP} - \chi_{VG}) \int_{VP} B \frac{\partial B}{\partial x} dV + (\chi_{VH} - \chi_{VE}) \int_{VH} B \frac{\partial B}{\partial x} dV \quad (7.1)$$

Dabei sind  $\chi_{VP}$ ,  $\chi_{VG}$  und  $\chi_{VH}$  die Volumenssuszeptibilitäten der Probe, der Halterung bzw. der umgebenden Gasatmosphäre.

Gl. (7.1) läßt sich leicht integrieren, wenn die Querschnitte q der Probe oder Halterung konstant sind.

$$-\bar{K}_x = 1/2 (\chi_{VP} - \chi_{VG}) Q_P \Delta B_P^2 + 1/2 (\chi_{VH} - \chi_{VG}) Q_H \Delta B_H^2 \quad (7.2)$$

Mit der Massenssuszeptibilität  $\chi_P$  der Probe

$$\chi_P = \chi_{VP} \cdot S \quad (7.3)$$

lautet (7.2)

$$-\bar{K}_x = (m\chi)_P \frac{1}{2L} \Delta B_P^2 - \frac{1}{2} \chi_{VG} (Q_P \Delta B_P^2 + Q_H \Delta B_H^2) + \frac{1}{2} \chi_{VH} Q_H \Delta B_H^2 \quad (7.4)$$

Die auf Probe und Halterung ausgeübte Kraft  $\bar{K}_x$  wird durch die Kräfte der Kompensationsspulen und der Regelspule kompensiert.

$$\bar{K}_x = \sum a'_i \cdot x_i + A' f_S x_S \quad (7.5)$$

$f_S$  in (7.5) ist nur ein Faktor, mit dem der Strom der Regelspule eingestellt werden kann. Die Empfindlichkeit einer Messung ist durch das Produkt  $f_S \cdot A$  gegeben. Ist  $\chi_{VG}^0$  die Volumenssuszeptibilität des umgebenden Gases bei 760 Torr, dann gilt beim Druck  $p$

$$\chi_{VG} = p/p^0 \chi_{VG}^0 \quad (7.6)$$

Gl. (7.4) mit (7.5) und (7.6) lautet dann

$$\sum a_i x_i + A_S f_S x_S = (m\chi)_P - p \left[ \chi_{VG}^0 / p^0 \left( V_P \frac{B_P^2}{B_H^2} + Q_H L_P \right) \right] + C_2 \quad (7.7)$$

$C_2$  ist dabei eine Konstante, die das 3. Glied der rechten Seite von (7.4) und konstante Kraftbeiträge des Streufeldes des Meßmagneten auf das Waagesystem insgesamt enthält.

Zur Eichung der magnetischen Waage läßt man die Ströme  $\sum a_i x_i$  der handbetätigten Spulen konstant und mißt den Strom  $x_S$  der automatischen Regelung, in Skalenteilen als Funktion des Gasdruckes.

$$\frac{\partial x_S}{\partial p} = - \frac{1}{A \cdot f_S} C_1 \quad (7.8)$$

Aus der Steigung der Darstellung  $x_S(p)$  kann dann  $A$  bestimmt werden, wenn die Geometrie von Probe und Halterung und der Feldstärkeverlauf über Probe und Halterung bekannt sind.

Die Konstanten  $a_i$  werden dann bestimmt, indem der Waagebalken durch Veränderung eines Spulenstromes  $x_i$  ausgelenkt wird und  $x_S$  gemessen wird, wenn die Nullage des Waagebalkens wieder eingestellt ist.

Es wurden nun eine große Zahl an Eichmessungen mit verschiedenen Proben, Glaszylindern, Glasröhrchen und Halterungen durchgeführt. Ebenso wurde die Geometrie der Eichproben und Halterungen in weiten Grenzen verändert. Dieses Eichverfahren wurde dann auch jeweils vor den einzelnen Oxidationsversuchen kurz wiederholt. Als Eichgas diente Sauerstoff in einem Druckbereich von wenigen Torr bis  $\approx 700$  Torr. Dabei ergab sich stets eine Gerade bei der Auftragung  $x_S(p_{O_2})$  gem. (7.8). Für die Volumenssuszeptibilität des Sauerstoffs bei  $22,5^\circ\text{C}$  und 760 Torr wurde der Wert  $0,1414 \cdot 10^{-6}$  und bei  $25^\circ\text{C}$  und 760 Torr der Wert  $0,139 \cdot 10^{-6}$  benützt.

Brauchte zur Eichung der magnetischen Waage Masse und Massenssuszeptibilität der Probe nicht bekannt zu sein, so kann aus (7.7) die Suszeptibilitätsänderung einer oxidierenden Probe

$$\Delta(m\chi)_P = A f_S \cdot x_S \quad (7.9)$$

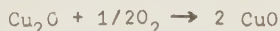
exakt gemessen werden, da der Einfluß des sich ändernden Probenvolumens (2. Glied der rechten Seite v.(7.7)) während der Reaktion im ungünstigsten Fall einer Reaktion bei tiefen Temperaturen (großes  $\chi_{vg}$ ) und hohem Sauerstoffdruck 1% der Änderung von  $\Delta(m\chi)_p$  nicht überschreiten kann.

Als Zahlenwerte der einzelnen Konstanten wurden erhalten

| A      | $a_6$  | $a_7$  | $a_8$  | $a_9$                                |
|--------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| - 4,94 | - 4,12 | + 3,62 | - 2,84 | + 0,464                              |
| + 2%   |        |        |        | $\times 10^{-9} \text{ cm}^3$<br>SKt |

Der Strombereich der Regelspule, der durch den Faktor  $f_s$  gekennzeichnet ist, konnte um einen Faktor 10 verändert werden, wobei die Genauigkeit der  $x_s(p)$ -Geraden sowie die Stabilität einer  $(m\chi)(t)$ -Aufzeichnung bei einer Nullmessung unempfindlichsten Meßbereich 1 SKt betrug. Die Suszeptibilitätsänderung konnte so mit einer absoluten Genauigkeit von  $\sim 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{SKt}$  gemessen werden.

Für die Reaktion



ergibt das bei einer Probenoberfläche von  $10 \text{ cm}^2$  ein Auflösungsvermögen bezüglich der CuO-Schichtdicke von  $\sim 20 \text{ \AA}$ .

Die absoluten Größen der Konstanten  $a_i$  sind für die Angabe der Empfindlichkeit oder für die Auswertung einer Messung ohne Bedeutung. Mit den von Hand einstellbaren Spulen wird bei einer Messung die Auszeichnung der  $(m\chi)(t)$ -Kurve nur um die Ordinate versetzt.

Mit den Spulenströmen  $x_6$  und  $x_7$  allein ergibt sich ein Meßumfang der Suszeptibilität von  $1,94 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ . Dem entspricht der analogen CuO-Bildung einer  $10 \text{ cm}^2$ -Probe einer Schichtdicke von  $85 \mu\text{CuO}$ .

### 7.6.2 Gewichtseichung

Die der Gl.(7.7) entsprechende Gleichung zur Gewichtseichung lautet,

$$m_P + m_H - (V_P + V_H) \rho_o \frac{p}{p_o} = \sum b_i x_i + B_m f_m x_m + C \quad (7.10)$$

wobei  $\rho_o$  die Dichte der umgebenden Gasatmosphäre bei 760 Torr ist,  $b_i x_i$  und  $B_m f_m x_m$  analog Gl.(7.7) sich auf die handbetätigten Spulenströme oder den Strom der Regelspule beziehen, und die Indizes P und H Größen der Probe bzw. der Halterung bezeichnen. Durch Auflegen von kleinen Gewichten am Schwerpunkt (Mitte) der Probe werden  $B_m$  und  $b_i$  bestimmt. Die Gewichte konnten auf einer Mettler-Mikrowaage mit einer Genauigkeit von  $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$  gewogen werden.

Durch Aufnahme der Geraden

$$\frac{\partial x_m}{\partial p} = - \frac{(V_P + V_H) \rho_o}{p_o \cdot B_m \cdot f_m} \quad (7.11)$$

kann dann bei bekanntem  $B_m \cdot f_m$  die Auftriebskorrektur berechnet werden.

Vor den einzelnen Oxidationsversuchen wurde gleichzeitig mit der Aufnahme der Geraden  $x_S(p)$  nach (7.8) auch  $x_m(p)$  gemessen.

Da bei der Auswertung nur die relativen Gewichtsänderungen der Probe interessieren,

$$m_P = B_m \cdot f_m \cdot x_m \quad (7.12)$$

haben die Konstanten  $b_i$  nur relative Bedeutung.

Im einzelnen erhielt man als Zahlenwerte

| B         | $b_1$ | $b_2$ | $b_3$ | $b_4$ |                     |
|-----------|-------|-------|-------|-------|---------------------|
| 0,613     |       |       |       |       | $10^{-5} \text{ g}$ |
| $\pm 1\%$ | 1,765 | 4,24  | 1,226 | 4,62  | SKt                 |

Die Geraden  $x_m(p)$  konnten zwischen den Werten  $f_m$  0,02 und 0,5 mit einer Genauigkeit von 1 SKt aufgenommen werden, woraus sich eine absolute Empfindlichkeit der Gewichtsmessung zu  $1,23 \cdot 10^{-7} \text{ g/Skt}$  ergab.

Der Meßumfang mit den Spulen  $x_1$  und  $x_3$  war dann  $\Delta m \approx 7,5 \text{ mg}$ . Dem entspricht für die  $\text{CuO}$ -Bildung aus  $\text{Cu}$  bei einer Probe mit  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche eine Gesamtschichtdicke an  $\text{CuO}$  von  $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  bei einem Auflösungsvermögen der Schicht von  $10 \text{ Å CuO /Skt}$ .

### 7.7 Fehlereinflüsse - Grenzen der Apparatur

Als 1972 das Vorgängermodell dieser Apparatur abgebrannt war, wurde bei der Konstruktion und beim Bau der neuen Waage vermieden, die bekannten Fehlermöglichkeiten zu wiederholen, die sich auf die mechanische Festigkeit des Gesamtsystems, die Justierung von Spulen und Kompensationsanordnung, die Konstanthaltung der Drehachse oder die Dichtigkeit des Rezipienten bezogen.

Dennoch war es durch den Einfluß des Streufeldes des Meßmagneten nicht möglich, magnetische Messungen ferromagnetischer Verunreinigungen nach der Methode von HONDA und KNAPPWOST bei veränderlicher Feldstärke durchzuführen. Es wurden daher nur Messungen bei konstantem Magnetfeld ( $i = 19,5 \text{ A}$ ) durchgeführt.

Ein anderer prinzipieller Fehler der Apparatur lag in der Zeitverzögerung, die die automatische Regelung zur Kompensation einer Änderung der Meßgrößen benötigte. So konnten die beiden Regelkreise einem Rechtecksignal als Störgröße bei der jeweils größten Empfindlichkeit nur mit einer Verzögerung von einigen Minuten folgen.

### 7.8 Verbesserungen

Zwar waren Messungen nach HONDA - KNAPPWOST und v.BERNUS<sup>57,58)</sup> nicht möglich, jedoch war das Streufeld des Magneten von der Waage soweit abgeschirmt, daß sehr leicht bei ein- und ausgeschalteten Magnetfeld Massen- und Suszeptibilitäts- oder nur Massenänderungen gemessen werden konnten.

Der Elektromagnet bot weitere Vorteile: Größere Feldstärken und größere Empfindlichkeit der Messungen waren

möglich, wobei die Dimensionen des Ofens vergrößert werden konnten.

Der Magnet mit einem Gewicht von 350 kg befand sich immer am gleichen Ort, während ein vorher benützter Permanentmagnet auf Schienen bewegt werden mußte.

Schließlich war die Feldstärke über Jahre hinweg konstant zu halten, während ein Permanentmagnet seine maximale Feldstärke innerhalb von 5 Jahren um 25 % von 8 auf 6 kGauß verminderte.

Der Neuaufbau der Waage beim Umzug des Institutes in einem erschütterungsfreien, thermokonstanten Raum mit konstanten Lichtverhältnissen, bot schließlich die Möglichkeit, Messungen bis zu 40 h mit einem Fehler von  $\pm 2$  Skalenteilen durchzuführen.

## 8. Ausblick

Bei der komplizierten Anordnung der Waage und des Waagebalkens mit den kleinen Kompensationsmagneten war es technisch nicht möglich, mit großer Empfindlichkeit die Suszeptibilität einer Probe als Funktion der magnetischen Feldstärke zu messen.

Verzichtet man jedoch darauf, Massen- und Suszeptibilitätsänderungen einer oxidierenden Probe gleichzeitig und kontinuierlich zu messen, so bietet sich folgende Möglichkeit:

Man mißt mit einer symmetrischen Balkenwaage kontinuierlich Gewichtsänderungen und intermittierend - durch Ein- und Ausschalten eines Meßmagneten - die Summe aus Gewichts- und Suszeptibilitätsänderungen. Eine solche Meßanordnung hätte folgende Vorteile:

- 1) Die Abschirmung des Streufeldes von der Waage ist technisch leicht zu erreichen.
- 2) Durch die strenge Symmetrie der Volumenverteilung einer Balkenwaage sind auch Suszeptibilitätsmessungen als Funktion der Temperatur möglich, wobei störende Gasströmungen ausgeschaltet werden können.

Dann sollte es möglich sein, zwischen Para- und Antiferromagnetismus der Leerstellen der Defektoxidphase und von CuO zu unterscheiden.

Durch direktes Aufdampfen von Cu auf den Probenarm der Waage unter UHV-Bedingungen sollte dann auch durch kontrollierte Oxidation  $\text{CuO}_x$ -Schichten dargestellt werden können, die dick genug sind, um anschließend exakte Röntgenuntersuchungen ihrer Struktur durchführen zu können.

## 9. Zusammenfassung

Es wurde eine Ultramikrowaage konstruiert und gebaut, die es gestattete, gleichzeitig und kontinuierlich Massen- und Suszeptibilitätsänderungen einer oxidierenden Probe als Funktion der Zeit zu messen. Die Empfindlichkeit der Gewichtsmessung betrug  $1,7 \cdot 10^{-7}$  g, die der magnetischen Messung  $5 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>. Die Waage konnte dabei bis  $10^{-6}$  Torr evakuiert und bei Temperaturen bis  $1000^{\circ}$  C betrieben werden.

Oxidationsversuche an Cu<sub>2</sub>O bei Temperaturen bis  $540^{\circ}$  C ergaben, daß speziell bei mittleren Temperaturen die Bildung der Defektoxidphase CuO<sub>0,67</sub> nachgewiesen werden kann. Die Kinetik der Oxidation läßt sich dabei nicht mit einfachen Zeitgesetzen beschreiben. Insbesondere lassen sich die Versuche nicht durch einen reinen kubischen Verlauf darstellen, der nach K. HAUFFE durch den Einfluß großer elektrischer Flächenladungen zu erwarten gewesen wäre. Im Temperaturbereich unter  $250^{\circ}$  C bei Sauerstoffdrucken bis 100 Torr machen sich starke mechanische Spannungen in der Schicht bemerkbar, wobei die CuO-Schicht zum Teil abspringt, so daß selbst bei Oxidationszeiten bis zu 14 Tagen die Probe insgesamt an Gewicht verliert. Die metastabile Defektoxidphase wurde auch außerhalb des von A.W. CZANDERNA angegebenen Existenzgebietes bis  $450^{\circ}$  C gefunden.

Bei der Oxidation von 99,999 % reinem Kupfer im Temperaturbereich von  $200$  bis  $360^{\circ}$  C konnte aus den großen positiven Suszeptibilitätsanstiegen während der Oxidation auf die Anwesenheit von Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in der Schicht geschlossen werden. Ebenso waren starke Suszeptibilitäts-erniedrigungen ein Hinweis auf die Defektoxidphase, selbst wenn davor kein hinreichendes Kriterium für die Bildung von Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> gegeben war. Aus den Messungen geht hervor, daß selbst bei Oxidschichtdicken  $> 3500$  Å die

Gleichgewichte an der Phasengrenze  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  nicht eingestellt sind, so daß die Bedingung für stationäres, parabolisch-diffusionsbestimmtes Wachstum der Schichten nur als Grenzfall erhalten wird.

Die Untersuchungen mit Hilfe der gekoppelten magnetischen und gravimetrischen Waage wurden durch licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen ergänzt.

## 10. Literatur

1. H. HELLER, W. JAENICKE, Z. phys.Chem. (NF), 38, 333 (1963).  
J. HELLER, W. JAENICKE, Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 72, 1061 (1968)
2. J. HELLER, Ber. Bunsenges. Phys.Chem., 73, 1050 (1969).  
J. HELLER, Dissertation, Univ.Erlangen-Nbg. (1968).
3. H. WIEDER, A.W. CZANDERNA, J.Phys.Chem., 66, 816 (1962).
4. H. WIEDER, A.W. CZANDERNA, J.Appl.Phys., 37, 184 (1966).
5. A.W. CZANDERNA, H. WIEDER, J.Chem.Phys., 39, 489 (1963).
6. C.L. ANGELL, A.W. CZANDERNA, in "Ultramicro-Weight-Determinations in Controlled Enviroments", Hrsg.: S.P. Wolsky u.E.J.Zdanuk, Wiley-Intersc., Inc., N.Y. (1969).
7. M.G. HAPASE, M.K. GHARPUREY, A.B. BISWAS, Surf.Science, 9, 87 (1967).
8. M. O'KEEFE, F.S. STONE, Proc.Roy.Soc., A 267, 501 (1962).
9. E.G. CLARK, A.W.CZANDERNA, Surf.Science, 49, 529 (1975).
10. K. HAUFFE, Oxidation of Metals, Plenum Pr., N.Y., (1965).  
K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer Vlg, Bln., (1955).
11. O. KUBASCHEWSKI, B.E. HOPKINS, Oxidation of Metals and Alloys, London Butterworths (1962)
12. P. KOFSTAD, High Temperature-Oxidation of Metals, Wiley, N.Y., (1966).
13. U.R. EVANS, The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, London, (1960).
14. J. BENARD, L'Oxydation Des Metaux, Vol.I, II, Gauthier Villars, Paris, (1962, 1964).
15. G.C. WOOD, "Oxidation and Corrosion", in Techniques of Metals Research, Vol.IV, Teil 2, Hrsg. R.A.Rapp, Wiley-Intersc., Inc., N.Y. (1970).
16. A.T. FROMHOLD, Theory of Metal Oxidation, North-Holland Publ. Co., Serie: Defects in Crystalline Solids, Hrsg. S. Amelinckxs, R. Gevers u. J. Nihoul, Vol. 9 (1976).
17. I.M. RITCHIE, The Oxidation of Evaporated Metal Films, in: Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Vol. II, Hrsg. I.R. Anderson, Acad.Pr., London (1971).
18. A. RÖNNQUIST, J. Inst. Metals, 91, 2163 (1962/1963).
19. R.F. TYLECOTE, Metallurgia, 53, 191 (1956).
20. D.W. BRIDGES, J.P. BAUR, W.M. FASSAL, J. electrochem. Soc., 103, 475 (1956).
21. E.A. GULBRANSEN, W.R. MC. MILLAN, J. electrochem. Soc., 99, 393 (1954).

22. F.DE CARLI, N. CALLARI, *Chimica Ind.*, 33, 77 (1951).
23. J. PAIDASSI, *Acta Metall.*, 6, 221 (1958).
24. R.F. TYLECOTE, *J. Inst. Metals*, 81, 681 (1952 - 53).
25. A. DRAVNIKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 3761 (1950).
26. G. VALENSI, *Pittsburgh Int. Conf. Surface Reactions*, 156 (1948).
27. G.R. WALLWORK, W.W. SMELTZER, *Corrosion Sci.*, 9, 561 (1969).
28. M.J. MINDEL, S.R. POLLACK, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 993 (1969).
29. K. HAUFFE, P. KOFSTAD, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie*, 59, 399 (1955).
30. J.L. MEIJERING, M.L. VERHEIJKE, *Acta Metall.*, 7, 331 (1955).
31. N. CABRERA, N.F. MOTT, *Rep. Progr. Physics*, 12, 163 (1949).
32. W. JAENICKE, "Die Bildung poröser Deckschichten bei der Korrosion" in: *Passivierende Filme und Deckschichten - Anlaufschichten*, Springer Vlg., Bln., S.176 (1956).
33. C. WAGNER, *Z. phys. Chemie*, B 21, 25 (1933).
34. F.A. KRÖGER, H.J. VINK in: "Solid State Physics", Hrsg. F. Seitz, D. Turnbull, *Acad. Pr.*, N.Y., 3, 307 (1956).
35. C. WAGNER, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie*, 78, 611 (1974).
36. M.J. DIGNAM, D.J. YOUNG, D.G.W. GOAD, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1227 (1973).
37. R.B. MOSLEY, A.T. FROMHOLD, *Oxidation Met.*, 8, 19 (1974).
38. C. WAGNER, *Corrosion Sci.*, 13, 23 (1973).
39. A.T. FROMHOLD, *Surf. Science*, 22, 396 (1972).
40. W. JAENICKE, S. LEISTIKOW u. A. STADLER, *J. electrochem. Soc.*, 111, 1031 (1964).
41. P. KOFSTAD: *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conduction in Binary Oxides*, Wiley-Intersc., N.Y. (1972).
42. S. MATSUMAGA, T. HOMMA, *Oxidation of Metals*, 10, 361 (1976).
43. T. HURLEN, "The General Oxidation Equation" in U.R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, 2. Supplem., Edw. Arnold, London (1976).
44. S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER u. H. EYRING, "Theory of Rate Processes", Mc. Graw Hill, N.Y., S.533 (1941).

45. C. WAGNER, H. HAMMEN, Z. Phys. Chemie, B 40, 197 (1938).
46. M. O'KEEFE, W.J. MOORE, J. Chem. Phys., 36, 3009 (1962).
47. S. MROWEE, A. STOKLASA, K. GODLEWSKI, Crystal Lattice Defects, 2, 239 (1974).
48. M. GARBER, W.G. HENRY, H.G. HOEVE, Can. J. Phys., 38, 1595 (1960).
49. A.W. CZANDERNA, J. Phys. Chem., 69, 3607 (1965).
50. G. BLANKENBURG, K. KASSEL, Ann. Phys., 10, 201 (1952).
51. W.S. BROWER, H.S. PARKER, J. Crystal Growth, 2, 227 (1971).
52. J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxf. Univ. Press, S. 67 (1956).
53. JANAF - Thermochemical Tables, D.R. STULL Hrsg., Dow Chemical Co., Midland, Mich., (1967).
54. S. SMOES, F. MANDY, A.V. AUWERA-MATHIEU u. J. DROWART, Bull. Soc. Chim. Belg., 81, 45 (1972).
55. D.I. LAINER, A.S. BAI, E.I. SLESAREWA u. M.I. TYP SIN: Methods of Calculating Constants Characterizing Diffusion Processes in Oxidation for Cases of Hetero-phase Reactions with Complex Kinetics, 52 (1972).
56. U.R. EVANS, Rev. Pure Appl. Chem., 5, 1 (1955).
57. A. WEISS, H. WITTE: Magnetochemie, Vlg. Chemie, Weinheim (1973).
58. F.L. v. BERNUS u. H.J. BODE, Z. Phys. Chem., (N.F.), 17, 315 (1958).



## Lebenslauf

Am 30. 11. 1939 wurde ich, Herbert Neumeister, als Sohn des Betriebsleiters Gerhard Neumeister ( gef. 1944 ) in Erlangen geboren. Nach dem Besuch der Volksschulen in Zittau, Öttingen und Erlangen von 1945 bis 1950 trat ich in das humanistische Gymnasium Fridericianum in Erlangen über, wo ich im Sommer 1960 das Abitur ablegte. Nach dem Studium der Chemie ab Wintersemester 1960 an der Universität Erlangen-Nürnberg und der mündlichen Hauptdiplomprüfung im Februar 1967 führte ich im Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. W. Jaenicke die Diplomarbeit mit dem folgenden Titel durch: Messung von Relaxationsvorgängen in Lösungen mit durch Gasexplosion angeregten stehenden Wellen einer Flüssigkeitssäule. Anschließend begann ich ebenfalls im Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. W. Jaenicke mit der vorliegenden Arbeit. Von Januar 1972 bis Dezember 1976 war ich als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Physikalische Chemie angestellt.





## **Offsetdruck-Fotodruck**

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990